О НЕФОНОННОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА А-15

© *Р.О.Зайцев, Ю.В.Михайлова*

Российский научный центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, Россия
Государственный научный центр «НИИтеплоприбор»,
129085 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 5 января 1996 г.
В окончательной редакции 13 июня 1996 г.)

Электронная структура зоны проводимости изучается в пределе бесконечно большой положительной энергии Хаббарда. Произведено вычисление парциальных амплитуд рассеяния, на основе чего определены условия возникновения куперовской неустойчивости и построена фазовая диаграмма существования сверхпроводящего состояния.

Невозможность объяснения температурного хода удельного электрического сопротивления без использования достаточно сильного электрон-электронного взаимодействия [1] для всех металлических соединений со структурой А-15 указывает на существенную роль кулоновских взаимодействий по сравнению с обычным электрон-фононным взаимодействием. Еще более сложной оказывается зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от положения уровня Ферми; это следует из табл. 1, сделанной для всех известных сверхпроводников со структурой А-15.

Здесь n_d — среднее число d-электронов, приходящихся на А-катион переходного элемента, n_p — среднее число p-электронов, приходящихся на В-анион в изучаемых соединениях A_3B. В нижней половине табл. 1 изображена зависимость T_c от $(3n_d + n'_d)$, где n'_d — среднее число d-электронов, приходящихся на один атом переходного D-элемента в соединении A_3D. Экспериментально наблюдаемое значение T_c(K) записано в скобках после соответствующего элемента.

Принадлежность к той или иной подгруппе, соответствующей заданному $3n_d + n_p$ (или $3n_d + n'_d$), для каждого конкретного соединения A_3B (или A_3D) определяется в предположении пустой s-оболочки А-катиона и полностью заполненной s-оболочки В-аниона. Что же касается числа n'_d для D-элемента одной из переходных групп, то и здесь мы считаем его s-оболочку незаполненной.

Таким образом, все сверхпроводящие соединения типа A_3B естественно разбиваются на две группы из восьми подгрупп, каждая из которых соответствует определенному числу $14 \leqslant 3n_d + n_c \leqslant 28$.

Таблица 1

$3n_d + n_p$	AS_3B (A — переходный, B — непереходный элемент)
14	Zr_3Sn (0.94), Zr_3Pb (0.76)
15	Ti_3Sb (5.8)
16	V_3Al (9.6), V_3Ga (16.5), V_3In (13.9)
16	Nb_3Al (18.55), Nb_3Ga (20.3), Nb_3In (9.2)
16.8	$Nb_3Al_{0.2}Ge_{0.8}$ (20.05)
17	V_3Si (17.1), V_3Ge (6.1), V_3Sn (3.8)
17	Nb_3Ge (6.9), Nb_3Sn (18.0), Ta_3Sn (5.8)
18	V_3As (< 1.02), V_3Sb (0.8), Nb_3Sb (< 1.02), Nb_3Bi (0)
19	Cr_3Ga (< 0.34), Mo_3Al (0.58), Mo_3Ga (0.76)
20	Cr_3Si (< 1.2), Cr_3Ge (< 1.2), Mo_3Si (1.3), Mo_3Ge (1.43)
21	
22	Mo_3O (4.5), W_3O (0.4–3.35)
$3n_d + n'_d$	A_3D (A и D — переходные элементы)
21	Ti_3Ir (4.3)
22	Ti_3Pt (0.49), Zr_3Au (0.92)
23	Ti_3Au (< 0.015), Zr_3Au (0.92), V_3Os (5), Nb_3Os (0.95)
24	V_3Co (< 0.015)
25	V_3Pt (3.2), Nb_3Pt (9.8), Ta_3Pt (0.4)
25	Mo_3Tc (14), Mo_3Re (15)
25.7	$Nb_3Pt_{0.3}Au_{0.7}$ (12.7)
26	V_3Au (0.8), Nb_3Au (10.8), Ta_3Au (< 0.015)
26	Cr_3Ru (3.3), Mo_3Os (7.2)
27	Cr_3Ir (0.17), Mo_3Ir (8.5)
28	Cr_3Pt (< 0.3), Mo_3Pt (4.5)

При заданном числе электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку — $(3n_d + n_p)$ или $(3n_d + n'_d)$, — обнаруживаются аномалии, связанные с возможностью повышения T_c при переходе к B-элементу с бо́льшим числом нуклонов. Если же рассматривать изменение T_c в зависимости от числа электронов, приходящихся на ячейку, тогда проявляются закономерности, открытые Маттиасом [2]. Температура сверхпроводящего перехода имеет два резких максимума: при $3n_d + n_p \cong 16.8\,(T_c = 20.05)$ и при $3n_d + n'_d \cong 25.7\,(T_c = 12.7)$.

Указанные закономерности, необъяснимые с точки зрения чисто электрон-фононного взаимодействия, удается понять на основании приближения сильной связи с учетом сильного электрон-электронного отталкивания внутри одного и того же атома — так называемая обобщенная модель Хаббарда–Эмери [3,4].

Будем рассматривать фазовую диаграмму сверхпроводящего состояния в переменных $(n_d,\ n_c)$, каждая из которых изменяется от нуля до десяти.

В соответствии с зонными расчетами [1] d-состояния A-катионов расщепляются кристаллическим полем на четыре подуровня. Низшее

xy-состояние отделено от (xz, yz)-состояний не меньше чем на $3/2\,\mathrm{eV}$. В свою очередь следующее $3z^2 - r^2$-состояние отделено от $x^2 - y^2$-состояния на величину $\approx 1\,\mathrm{eV}$. При этом расстояние между (xz, yz)- и $3z^2 - r^2$-состояниями имеет тот же порядок величины. Таким образом, необходимо рассмотреть последовательное заполнение xy-, (xz, yz)-, $3z^2 - r^2$-, $x^2 - y^2$-состояний при одновременном заполнении p-оболочек B-анионов непереходного элемента. Если же B-атомы относятся к элементам переходных групп, тогда необходимо учесть расщепление d-оболочки и рассмотреть последовательное заполнение t_{2g}- и e_g-оболочек. В изучаемых соединениях B-атомы находятся в вершинах куба, и поэтому необходимо учитывать трехкратное вырождение p- или t-состояний, а также двукратное вырождение e_g-состояний B-атомов.

Нашей задачей является построение фазовой диаграммы в переменных n_d, n_p для соединений A_3B (с непереходным элементом), а также фазовой диаграммы в переменных n_d, n'_d для соединений A_3D.

1. Уравнение состояния и сверхпроводимость соединений A_3B с непереходным B-элементом

При заполнении d-оболочки имеем десять целочисленных интервалов для n_d, разделенных на четыре подгруппы: двухэлектронный интервал, отвечающий заполнению xy-оболочки, четырехэлектронный интервал, отвечающий заполнению (xz, yz)-оболочки, двухэлектронный интервал для $(3z^2 - r^2)$-оболочки и двухэлектронный интервал для $(x^2 - y^2)$-оболочки.

Вторая переменная n_p пробегает значения от нуля до шести, что соответствует заполнению p-оболочки непереходного элемента. В случае соединения переходного элемента A с переходным D-элементом переменная n_d пробегает значения от нуля до шести, соответствующие заполнению шестиэлектронной t-оболочки, а затем от семи до десяти, когда заполняется четырехэлектронная e-оболочка.

Как видно из табл. 1, конечное значение температуры сверхпроводящего перехода T_c обнаруживается при условии $n_p + 3n_d \geqslant 14$. Поэтому заполнение нижней xy-подзоны, для которой $n_d \leqslant 2$, для любых $n_p \leqslant 6$ не представляет интереса.

При рассмотрении заполнения вырожденной π-(zx, zy)-подзоны используем то обстоятельство, что интеграл перескока $J_\pi (\cong 1\,\mathrm{eV})$ вдоль цепочки значительно превышает энергию гибридизации между π- и p-электронами, но при этом, конечно, остается меньше энергии Хаббарда для π-электронов.

Если предположить, что энергия Хаббарда является наибольшим энергетическим параметром, тогда энергия возбуждений имеет обычный вид, но с интегралом перескока τ, зависящим от плотности π-электронов [3],

$$\xi_{\mathbf{p}} = 2\tau \cos(p_z) + \varepsilon_d. \tag{1}$$

Здесь $\tau = J b_\pi^2 f_\pi$ — произведение интеграла перескока на сумму квадратов генеалогических коэффициентов b_π^2 и на концевой множитель f_π, которые определены далее для каждого целочисленного интервала по n_π. Будем рассматривать начало заполнения π-(xz, yz)-подзоны, $-0 < n_p < 2$.

Если считать энергию Хаббарда бесконечной, тогда уравнение состояния легко записать для каждого целочисленного интервала n_π

$$n_\pi = 4f_\pi \sum_{\mathbf{p}} \left\{ n_F\left(\xi^{(1)}_{\mathbf{p}}\right) \right\}, \quad f^{(1)}_\pi = 1 - (3n_\pi/4),$$

$$\xi^{(1)}_{\mathbf{p}} = 2f^{(1)} J \cos p_z + \varepsilon_d, \quad 0 < n_\pi < 1,$$

$$n_\pi = 1 + 3f_\pi \sum_{\mathbf{p}} \left\{ n_F\left(\xi^{(2)}_{\mathbf{p}}\right) \right\}, \quad f^{(2)}_\pi = (2 + n_\pi)/12,$$

$$\xi^{(2)}_{\mathbf{p}} = 3f^{(2)}_\pi J \cos p_z + \varepsilon_d, \quad 1 < n_\pi < 2. \tag{2}$$

p-электроны сильно гибридизуются только с e-электронами. Однако они сами по себе имеют вероятность перескока порядка 20 mRy $\cong$ 0.3 eV.

Предположим, что энергия Хаббарда p-электронов превышает энергию его перескока $|t|$, тогда в приближении «Хаббард I» [3] имеем

$$n_p = 2f_p \sum_{\mathbf{p},\lambda} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p}}\right), \quad f_p = 1 - (5n_p/6), \quad 0 < n_p < 1,$$

$$n_p = 1 + 3f_p \sum_{\mathbf{p},\lambda} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p}}\right), \quad f_p = (4 - n_p)/18, \quad 1 < n_p < 2,$$

$$n_p = 2 + \frac{4}{3} f_p \sum_{\mathbf{p},\lambda} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p}}\right), \quad f_p = (5n_p - 6)/36, \quad 2 < n_p < 3,$$

$$\xi^{(1)}_{\mathbf{p}} = b_p^2 f_p 2t \left[\cos p_x + \beta\left(\cos p_y + \cos p_z\right)\right] + \varepsilon_p,$$

$$\xi^{(2)}_{\mathbf{p}} = b_p^2 f_p 2t \left[\cos p_y + \beta\left(\cos p_z + \cos p_x\right)\right] + \varepsilon_p,$$

$$\xi^{(3)}_{\mathbf{p}} = b_p^2 f_p 2t \left[\cos p_z + \beta\left(\cos p_y + \cos p_y\right)\right] + \varepsilon_p. \tag{3}$$

Здесь и далее $n_F(\xi)$ — распределение Ферми, $\beta < 1$.

При заданной энергетической разности $\varepsilon_p - \varepsilon_d$ система уравнений (2) и (3) определяет средние числа заполнения n_π и n_p для области $\{0 < n_\pi < 2, 0 < n_p < 3\}$. Уравнения в оставшихся областях $\{0 < n_\pi < 2, 3 < n_p < 6\}$, $\{2 < n_\pi < 4, 0 < n_p < 6\}$ могут быть получены из (2), (3) с помощью преобразования частично-дырочной симметрии $n_\pi \to 4 - n_\pi$, $n_p \to 6 - n_p$, $\varepsilon_{p,d} \to -\varepsilon_{p,d}$.

Константа БКШ λ была определена отдельно для каждого типа возбуждений [5,6]. В случае нулевой гибридизации имеем следующее:

$$\lambda = -\frac{2\varepsilon_\pi \gamma_\pi}{w_\pi f_\pi^2 b_\pi^4} \rho^*_\pi \left(-\frac{\varepsilon_\pi}{b_\pi^2 f_\pi w_\pi}\right) - \frac{2\varepsilon_p \gamma_p}{w_p f_p^2 b_p^4} \rho^*_p \left(-\frac{\varepsilon_p}{b_p^2 f_p w_p}\right), \tag{4}$$

$\rho^*_k(\varepsilon) = \sum\limits_{\mathbf{p}} \delta(\varepsilon_k(\mathbf{p}) - \varepsilon)$ — затравочные плотности состояний, γ_π, γ_p — безразмерные амплитуды рассеяния возбуждений, которые были вычислены по методу Дайсона [5] и сведены в табл. 2. Для π-возбуждений одномерного типа $\rho^*_\pi(x) = (\pi\sqrt{1 - x^2}\,)^{-1}$.

Таблица 2

Заполнение	γ_π	f_π	b_π^2
$0 < n_\pi < 1$	1	$(1 - 3n_\pi)/4$	1
$1 < n_\pi < 2$	3/4	$(2 + n_\pi)/12$	3/2
$2 < n_\pi < 3$	−3/4	$(6 - n_\pi)/12$	3/2
$3 < n_\pi < 4$	−1	$(3n_\pi - 8)/4$	1
Заполнение	γ_p	f_p	b_p^2
$0 < n_p < 1$	1	$1 - 5n_p/6$	1
$1 < n_p < 2$	3/2	$(4 - n_p)/18$	3
$2 < n_p < 3$	2/3	$(5n_p - 6)/36$	2
$3 < n_p < 4$	−2/3	$(24 - 5n_p)/36$	2
$4 < n_p < 5$	−3/2	$(n_p - 2)/18$	3
$5 < n_p < 6$	−1	$(5n_p - 24)/6$	1

В изотропном пределе

$$\rho_p^*(\varepsilon) = \sqrt{1-\varepsilon^2}\,(4/\pi).$$

Вместо переменных ε_π и ε_p имеет смысл ввести угловые переменные $x = -\cos\alpha$, $\varepsilon = -\cos(\beta/2)$.

Отсюда

$$\lambda = -\frac{(2\gamma_\pi)\operatorname{ctg}\alpha}{\pi f_\pi b_\pi^2} - \frac{2\gamma\sin\beta}{\pi f_p b_p^2}. \tag{5}$$

Записанные в этих же переменных уравнения состояния (2), (3) при $T = 0$ имеют следующий вид:

$$n_\pi = 4f_\pi\alpha/\pi, \quad f_\pi = 1 - (3n_\pi/4), \quad 0 < n_\pi < 1, \quad 0 < \alpha < \pi,$$

$$n_\pi = 1 + 3f_\pi\alpha/\pi, \quad f_\pi = (2 + n_\pi)/12, \quad 1 < n_\pi < 2,$$

$$n_\pi = 2 + 4f_\pi\alpha/\pi, \quad f_\pi = (6 - n_\pi)12, \quad 2 < n_\pi < 3,$$

$$n_\pi = 3 + f_\pi\alpha/\pi, \quad f_\pi = (3n_\pi - 8)/4, \quad 3 < n_\pi < 4,$$

$$n_p = 6f_p(\beta - \sin\beta)/2\pi, \quad f_p = 1 - (5n_p/6), \quad 0 < n_p < 1, \quad 0 < \beta < 2\pi,$$

$$n_p = 1 + 9f_p(\beta - \sin\beta)/2\pi, \quad f_p = (4 - n_p)/18, \quad 1 < n_p < 2,$$

$$n_p = 2 + 4f_p(\beta - \sin\beta)/2\pi, \quad f_p = (5n_p - 6)/36, \quad 2 < n_p < 3,$$

$$n_p = 3 + 9f_p(\beta - \sin\beta)/2\pi, \quad f_p = (24 - 5n_p)/36, \quad 3 < n_p < 4,$$

$$n_p = 4 + 6f_p(\beta - \sin\beta)/2\pi, \quad f_p = (n_p - 2)/18, \quad 4 < n_p < 5,$$

$$n_p = 5 + f_p(\beta - \sin\beta)/2\pi, \quad f_p = (5n_p - 24)/6, \quad 5 < n_p < 6. \tag{6}$$

Соотношения (5), (6) вместе с табличными значениями γ_π и γ_p решают задачу о сверхпроводимости при температуре абсолютного нуля.

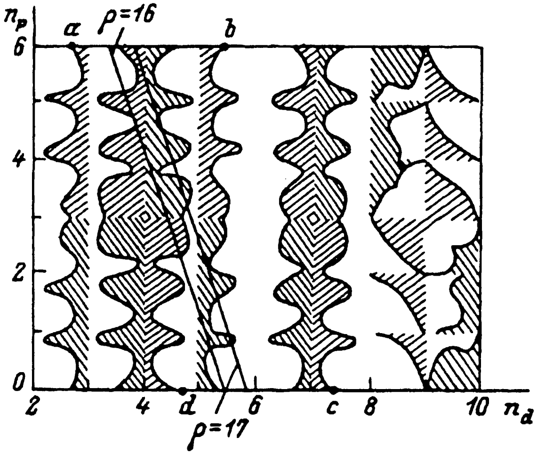

Рис. 1. Часть фазовой диаграммы, отвечающая $0 < n_p < 6$, $2 < n_d < 6$ (или $0 < n_\pi < 4$).

В области, заключенной внутри параллелограмма $absd$, находятся известные сверхпроводящие соединения A_3B со структурой A-15 и непереходным B-элементом. Заштрихованы сверхпроводящие области, установленные согласно настоящей теории.

Условие возникновения сверхпроводимости $\lambda = 0$ устанавливает связь между параметрами α и β и через уравнения состояния (6) определяет область существования сверхпроводящего состояния в переменных n_p, n_π. Соединения, находящиеся на одной и той же линии электронейтральности, могут быть или не быть сверхпроводниками в зависимости от того, пересекает или не пересекает линия электронейтральности область существования сверхпроводящего состояния.

На рис. 1 изображена рассмотренная нами часть фазовой диаграммы, отвечающая $0 < n_p < 6$, $2 < n_d$ (или $0 < n_\pi < 4$). Из-за большой плотности состояний для движения вдоль цепочек роль p-электронов сводится в основном к «модуляции» фазовой диаграммы вдоль четырех прямых линий $n_d = 2 + (4/5)$, $n_d = 4 \pm (4/7)$, $n_d = 6 - (4/5)$.

Как видно из этого рисунка, для целей сравнения с экспериментом необходимо рассмотреть заполнение $(3z^2 - r^2)$-состояний — так называемая σ-зона. Согласно зонным расчетам [1], эти состояния весьма слабо гибридизуются с p-состояниями непереходного элемента. Однако их интеграл перескока вдоль цепочки имеет порядок 1 eV и по-прежнему мал по сравнению с энергией Хаббарда. Если считать энергию Хаббарда самым большим энергетическим параметром, тогда энергия возбуждений имеет вид, аналогичный (1) с концевым множителем $f_\sigma = 1 - n_\sigma/2$ для $0 < n_\sigma < 1$, $f_\sigma = n_\sigma/2$ для $1 < n_\sigma < 2$.

Энергия возбуждений равна

$$\xi_{\mathbf{p}} = 2t_\sigma f_\sigma \cos p_z + \varepsilon_\sigma. \tag{7}$$

Таким образом, в нашем приближении энергии (xz, yz)-возбуждений и $(3z^2 - r^2)$-возбуждений отличаются только концевыми множителями f_σ. По этой причине при написании уравнений состояния при $T = 0$ удобно ввести те же угловые переменные α и β

$$n_\sigma = 2f_\sigma[\alpha/\pi], \quad f_\sigma = 1 - (n_\sigma/2), \quad 0 < n_\sigma < 1, \quad 0 < \alpha < \pi,$$

$$n_\sigma = 1 + f_\sigma[\alpha/\pi], \quad f_\sigma = n_\sigma/2, \quad 1 < n_\sigma < 2. \tag{8}$$

Уравнения состояния для p-электронов остаются неизменными (6). Эффективная константа БКШ, вычисленная в пределе бесконечно большой положительной энергии Хаббарда как для σ-, так и для p-электронов, имеет тот же вид (4), но с другими амплитудами (γ_σ) рассеяния σ-электронов

$$\lambda = -\frac{2\gamma_\sigma \operatorname{ctg}\alpha}{\pi f_\sigma} - \frac{2\gamma_p \sin\beta}{\pi f_p b_p^2}. \tag{9}$$

Для нижней подзоны Хаббарда $0 < n_\sigma < 1$, $\gamma_\sigma = 1$; для верхней подзоны, где $1 < n_\sigma < 2$, величина $\gamma_\sigma = -1$. Коэффициенты, относящиеся к p-электронам, приведены в табл. 2.

Уравнение границы сверхпроводящей и нормальной фаз при $T = 0$ находим из условия $\lambda = 0$, которое вместе с уравнениями состояния (8), (9) определяет область существования сверхпроводящего состояния в переменных n_p, n_σ. Результаты машинных вычислений изображены на рис. 2 для области заполнения σ-зоны ($6 < n_d < 8$). Как и в случае π-электронов, из-за высокой плотности d-состояний сверхпроводящая область находится в полосе между линиями $n_\sigma = 1 \pm 1/3$ или $n_d = 7 \pm$ $\pm\ 1/3$, граница между которыми «модулируется» менее эффективным взаимодействием, зависящим от концентрации p-электронов.

При повышении концентрации d-электронов происходит заполнение наивысшей по энергии $(x^2 - y^2)$-δ-оболочки А-элемента. Согласно

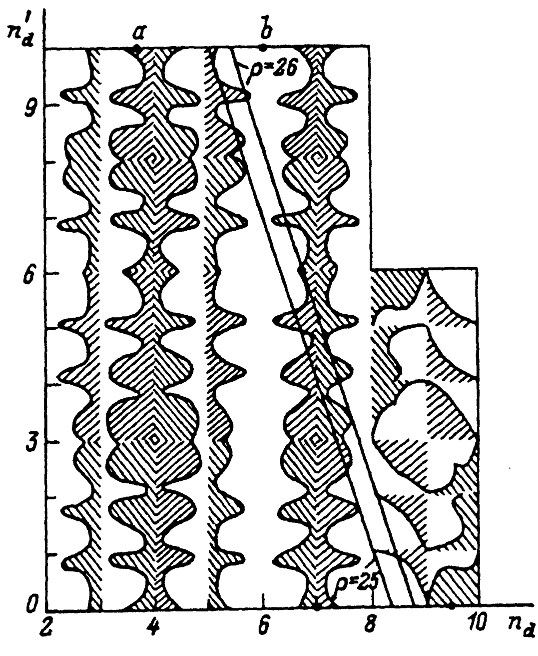

Рис. 2. Фазовая диаграмма существования сверхпроводящего состояния для соединений A_3D в зависимости от степени заполнения d-оболочки (n_d) и d'-оболочки (n_d') А- и D-элементов переходных групп.

Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

зонным расчетам [1], энергия перескока этих возбуждений вдоль цепочек весьма мала ($\leqslant 0.1\,\mathrm{eV}$) по сравнению с энергией перескока между цепочками переходного A-элемента и p-электронами B-анионов. Последняя величина имеет порядок $1\,\mathrm{eV}$, и поэтому естественно предположить, что вообще энергия прямого перескока мала по сравнению с гибридизационными матричными элементами L_1.

Недиагональная часть матрицы туннельных переходов имеет следующий вид (в обозначениях [1]):

$$\hat{T} = \begin{array}{c} \\ \delta_x \\ \delta_x^* \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} p_{1x} & \quad p_{2x} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ L_1\tilde{c}_z, & L_1\tilde{c}_x\tilde{c}_y \end{pmatrix} \end{array},$$

где $\tilde{c_k} = \cos(p_k/2)$.

После умножения этой матрицы на концевой множитель f_σ, а сопряженной матрицы — на f_p получаем обратную одночастичную функцию Грина в приближении «Хаббард I». При этом диагонализация обратной функции Грина дает четыре ветви спектра

$$\xi^{(\pm)}_{\mathbf{p},k} \cong \pm\sqrt{(r/2)^2 + b_p^2 f_p f_d w_k^2(\mathbf{p})} - \mu, \quad k = a, b,$$

$$w_a(\mathbf{p}) = 4L_1 \sin(p_z/2), \quad w_b(\mathbf{p}) = 4L_1[\sin(p_x/2)\sin(p_y/2)].$$

В уравнениях состояния, связывающих числа заполнения n_δ и n_p, фигурируют две пары нормальных координат

$$a^{(\pm)}_{\mathbf{p},k} = \frac{1}{4}\left[1 \pm \frac{(r/2)}{\sqrt{(r/2)^2 + b_p^2 f_p f_\delta w_k^2(\mathbf{p})}}\right],$$

где $r = \varepsilon_p - \varepsilon_\delta$. Окончательно получаем следующие уравнения состояния:

$$n_\delta = 2f_\delta \sum_{\mathbf{p},k,\lambda} a^{(-\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\right), \quad f_\delta = 1 - (n_\delta/2), \quad 0 < n_\delta < 1,$$

$$n_\delta = 1 + f_\delta \sum_{\mathbf{p},k,\lambda} a^{(-\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\right), \quad f_\delta = n_\delta/2, \quad 1 < n_\delta < 2,$$

$$n_p = 6f_p \sum_{\mathbf{p}}\left\{\sum_{k,\lambda} a^{(+\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\right)\right\}, \quad f_p = (6 - 5n_p)/6, \quad 0 < n_p < 1,$$

$$n_p = 1 + 9f_p \sum_{\mathbf{p}}\left\{\sum_{k,\lambda} a^{(+\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\right)\right\}, \quad f_p = (4 - n_p)/18, \quad 1 < n_p < 2,$$

$$n_p = 2 + 4f_p \sum_{\mathbf{p}}\left\{\sum_{k,\lambda} a^{(+\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\right)\right\}, \quad f_p = (5n_p - 6)/36, \quad 2 < n_p < 3,$$

$$n_p = 3 + 9f_p \sum_{\mathbf{p}}\left\{\sum_{k,\lambda} a^{(+\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\left(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\right)\right\}, \quad f_p = (24 - 5n_p)/36, \quad 3 < n_p < 4,$$

$$n_p = 4 + 6 f_p \sum_{\mathbf{p}} \Big\{ \sum_{k,\lambda} a^{(+\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\Big(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\Big)\Big\}, \quad f_p = (n_p - 2)/18, \quad 4 < n_p < 5,$$

$$n_p = 5 + f_p \sum_{\mathbf{p}} \Big\{ \sum_{k,\lambda} a^{(+\lambda)}_{\mathbf{p},k} n_F\Big(\xi^{(\lambda)}_{\mathbf{p},k}\Big)\Big\}, \quad f_p = (5n_p - 24)/6, \quad 5 < n_p < 6. \quad (10)$$

Константа БКШ имеет вид, характерный для модели Эмери [7],

$$\lambda_\pm = \Big[\sum_{\mathbf{p},k} \delta\Big(\xi^{(\pm)}_{\mathbf{p},k}\Big)\Big] \Big\{ -\frac{\gamma_\delta \varepsilon_p}{f_\delta} - \frac{\gamma_p \varepsilon_\delta}{b_p^4 f_p} \Big\} \frac{\varepsilon_p \varepsilon_\delta}{3\mu^2}. \quad (11)$$

Коэффициенты γ_p, b_p^2, γ_δ даны в табл. 3.

Таблица 3

Заполнение	γ_δ	f_δ	b_δ^2
$0 < n_\delta < 1$	1	$1 - n_\delta/2$	1
$1 < n_\delta < 2$	-1	$n_\delta/2$	1
Заполнение	γ_p	f_p	b_p^2
$0 < n_p < 1$	1	$1 - 5n_p/6$	1
$1 < n_p < 2$	$3/2$	$(4 - n_p)/18$	3
$2 < n_p < 3$	$2/3$	$(5n_p - 6)/36$	2
$3 < n_p < 4$	$-2/3$	$(24 - 5n_p)/36$	2
$4 < n_p < 5$	$-3/2$	$(n_p - 2)/18$	3
$5 < n_p < 6$	-1	$(5n_p - 24)/6$	1

Изучим сначала условия возникновения сверхпроводимости в областях, где амплитуды рассеяния γ_δ и γ_p имеют одинаковые знаки, т. е. в двух областях $\{0 < n_\delta < 1, 0 < n_p < 3\}$ и $\{1 < n_\delta < 2, 3 < n_p < 6\}$, которые связаны между собой преобразованием частично-дырочной симметрии

$$n_\delta \to 2 - n_\delta, \qquad n_p \to 6 - n_p.$$

Простой алгебраический анализ общего выражения (11) для константы БКШ приводит к соображению о том, что условие сверхпроводимости $\lambda > 0$ заведомо выполняется при заполнении верхних гибридизационных подзон $\xi^{(+)}_{\mathbf{p},k}$, т. е. когда $\mu = -(\varepsilon_\delta + \varepsilon_p)/2 > 0$. Далее можно заключить, что начало возникновения сверхпроводимости $\lambda = 0$ совпадает с условием полного заполнения нижних подзон ($\xi^{(-)}_{\mathbf{p},k} < 0$ для всех $\mathbf{p}$ и k). Отсюда с помощью уравнений состояния (10) находим явные выражения для граничных кривых при $T = 0$.

В случае $n_\delta < 1$ имеем три области существования

$$n_p = 12(1 - n_\delta)/(12 - n_\delta), \quad 0 < n_\delta < 1, \quad 1 > n_p > 0,$$

$$n_p = (6 - 5n_\delta)/(3 - 2n_\delta), \quad 0 < n_\delta < 1, \quad 2 > n_p > 1,$$

$$n_p = 6(4 - n_\delta)/(8 + n_\delta), \quad 0 < n_\delta < 1, \quad 3 > n_p > 2. \quad (12)$$

Если же $1 < n < 2$, тогда соответствующие кривые могут быть получены с помощью преобразования частично-дырочной симметрии $n_\delta \to 2 - n_\delta$, $n_p \to 6 - n_p$.

$$n_p = 12(4 - n_\delta)/(10 - n_\delta), \quad 1 < n_\delta < 2, \quad 4 > n_p > 3,$$

$$n_p = (7n_\delta - 2)/(2n_\delta - 1), \quad 1 < n_\delta < 2, \quad 5 > n_p > 4,$$

$$n_p = 6(9n_\delta - 8)/(11n_\delta - 10), \quad 1 < n_\delta < 2, \quad 6 > n_p > 5. \qquad (13)$$

В остальных областях $\{1 < n_\delta < 2, 0 < n_p < 3\}$ и $\{0 < n_\delta < 1, 3 < n_p < 6\}$ появление сверхпроводимости по-прежнему определяется условием $\lambda = 0$. Однако для нахождения границы фаз требуется численное интегрирование уравнений состояния (10). Тем не менее можно утверждать, что для области $1 < n_\delta < 2$, где $\gamma_\delta = -1$, сверхпроводимость заведомо существует для малого числа p-возбуждений (при $\varepsilon_P \gg \varepsilon_d$). Отсюда заключаем, что сверхпроводимость существует в трех областях: A) $1 < n_\delta < 2, n_p \ll 1$; B) $1 < n_\delta < 2, 0 < (n_p - 1) \ll 1$; C) $1 < n_\delta < 2$, $0 < (n_p - 2) \ll 1$.

2. Соединения двух переходных элементов

В соединениях A_3D, у которых D-элемент имеет недозаполненную d'-оболочку, происходит одновременное заполнение d-состояний в A- и D-подрешетках. D-атомы расположены в простой кубической решетке. По этой причине их нижние d'-состояния имеют трехкратное вырождение и преобразуются по векторному t-представлению, изоморфному трем p-состояниям. Соответственно этому фазовая диаграмма соединений A_3D в области $0 < n'_d < 6$ для всех n_d качественно не отличается от фазовой диаграммы A_3B в области $0 < n_p < 6$.

Отличие возникает, когда $n'_d > 6$, т. е. когда заполняется двукратно вырожденная e_g-оболочка D-элемента.

Если предположить, что гибридизация мала по сравнению с энергией перескока к ближайшему атому, тогда можно получить простейшие уравнения с учетом сильного отталкивания.

При заполнении (xz, yz)-оболочки четырьмя электронами имеем только диагональные матричные элементы для распространения электронов вдоль цепочек. При заполнении e-оболочки в простой кубической решетке всегда получаем две ветви трехмерного спектра.

По этой причине соответствующая затравочная плотность состояний $\rho^*(\varepsilon)$ может быть смоделирована полуэллиптической функцией. После подстановки $\varepsilon = -\cos(\delta/2)$ получаем следующие уравнения состояния при $T = 0$, $(0 < \delta < 2\pi)$:

$$n_e = 4f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = 1 - 3n_e/4, \quad 0 < n_e < 1,$$

$$n_e = 1 + 3f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = (2 + n_e)/12, \quad 1 < n_e < 2,$$

$$n_e = 2 + 4f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = (6 - n_e)/12, \quad 2 < n_e < 3,$$

$$n_e = 3 + f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = (3n_e - 8)/4, \quad 3 < n_e < 4. \qquad (14)$$

К этим уравнениям следует добавить уравнения состояния заполняющейся (xz, yz)-оболочки A-катионов (см. уравнения (6), $0 < \varphi < \pi$)

$$
\begin{aligned}
n_\pi &= 4f_\pi\varphi/\pi, \quad f_\pi = 1 - 3n_\pi/4, \quad 0 < n_\pi < 1,\\
n_\pi &= 1 + 3f_\pi\varphi/\pi, \quad f_\pi = (2 + n_\pi)/12, \quad 1 < n_\pi < 2,\\
n_\pi &= 2 + 4f_\pi\varphi/\pi, \quad f_\pi = (6 - n_\pi)/12, \quad 2 < n_\pi < 3,\\
n_\pi &= 3 + f_\pi\varphi/\pi, \quad f_\pi = (3n_\pi - 8)/4, \quad 3 < n_\pi < 4. \qquad (15)
\end{aligned}
$$

Для нахождения сверхпроводящих областей к уравнениям состояния (14) и (15) необходимо присоединить выражение для константы БКШ

$$
\lambda = -\frac{2\gamma_e \sin\delta}{\pi b_e^2 f_e} - \frac{2\gamma_\pi \operatorname{ctg}\varphi}{\pi b_\pi^2 f_\pi}. \qquad (16)
$$

Парциальные амплитуды рассеяния γ_e и коэффициенты b_e^2 совпадают в совпадающих интервалах с γ_π и b_π^2, которые в свою очередь можно найти в табл. 2.

Фазовая диаграмма инварианта относительно преобразований частично-дырочной симметрии $n_\pi \to 4 - n_\pi$, $n_e \to 4 - n_e$.

Рассмотрим, наконец, случай заполнения $(3z^2 - r^2)$-состояний A-элемента (σ-зона в терминологии [1]) и e-состояний D-элемента для изучаемого соединения A_3D. Как уже было замечено, энергия перескока σ-состояний вдоль цепочки достаточно велика по сравнению с энергией гибридизации, однако остается малой по сравнению с энергией Хаббарда. По этой причине энергия σ-возбуждений определяется простейшим соотношением (6), а уравнения состояния совпадают с (7). Если предположить, что и для e-состояний справедливы эти же предположения, тогда при $T = 0$ получим следующие уравнения состояния ($0 < \varphi < \pi$, $0 < \sigma < 2\pi$):

$$
\begin{aligned}
n_\sigma &= 2f_\sigma\varphi/\pi, \quad f_\sigma = 1 - n_\sigma/2, \quad 0 < n_\sigma < 1,\\
n_\sigma &= 1 + f_\sigma\varphi/\pi, \quad f_\sigma = n_\sigma/2, \quad 1 < n_\sigma < 2; \qquad (17)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
n_e &= 4f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = 1 - 3n_e/4, \quad 0 < n_e < 1,\\
n_e &= 1 + 3f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = (2 + n_e)/12, \quad 1 < n_e < 2,\\
n_e &= 2 + 4f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = (6 - n_e)/12, \quad 2 < n_e < 3,\\
n_e &= 3 + f_e(\delta - \sin\delta)/2\pi, \quad f_e = (3n_e - 8)/4, \quad 3 < n_e < 4. \qquad (18)
\end{aligned}
$$

Константа БКШ также может быть выражена через углы φ и σ

$$
\lambda = -\frac{2\gamma_e \sin\delta}{\pi b_e^2 f_e} - \frac{2\gamma_\sigma \operatorname{ctg}\varphi}{\pi f_\sigma}. \qquad (19)
$$

Таблица 4

Заполнение	γ_σ	f_σ	b_σ^2
$0 < n_\sigma < 1$	1	$1 - n_\sigma/2$	1
$1 < n_\sigma < 2$	-1	$n_\sigma/2$	1
Заполнение	γ_e	f_e	b_e^2
$0 < n_e < 1$	1	$1 - 3n_p/4$	1
$1 < n_e < 2$	$3/4$	$(2 + n_e)/12$	$3/2$
$2 < n_e < 3$	$-3/4$	$(6 - n_p)/12$	$3/2$
$3 < n_e < 4$	-1	$(3n_p - 8)/4$	1

Коэффициенты γ_e, b_e^2 и γ_σ приведены в табл. 4.

Фазовая диаграмма, получаемая из условия $\lambda = 0$, инвариантна относительно частично-дырочного преобразования: $n_e \to 4 - n_e$, $n_\sigma \to 2 - n_\sigma$. Результаты машинных вычислений фазовой диаграммы приведены на рис. 2. Переменные n_e, n_π и n_σ связаны с n'_d и n_d с помощью очевидных соотношений $n_e = n'_d - 6$, $n_\pi = n_d - 2$, $n_\sigma = n_d - 6$.

Из того же рис. 2 следует, что нет необходимости изучать весьма сложную ситуацию, когда происходит заполнение e-оболочки D-элемента и заполнение $(x^2 - y^2)$-оболочки A-элемента. Соответствующая область изменения переменных n'_d и n_d $\{6 < n'_d < 10, 8 < n_d < 10\}$ выпадает из фактической области существования сверхпроводящих соединений типа A_3D.

Случай одновременного заполнения $(x^2 - y^2)$-оболочки A-элемента и заполнения (xz, yz, xy)-t-оболочки D-элемента отвечает области изменения переменных n'_d и n_d $\{0 < n'_d < 6, 8 < n_d < 10\}$, которая частично перекрывается с областью существования изучаемых сверхпроводящих соединений (рис. 2).

Согласно зонным расчетам [1], матричный элемент прямого перескока весьма мал ($\leqslant$ 0.3 eV). Если предположить, что энергия перескока между A- и D-элементами велика не только по сравнению с 0.3 eV, но и по сравнению с энергией перескока между ближайшими D-элементами, то эффективный гамильтониан системы преобразуется к гамильтониану обобщенной модели Эмери [4]. В нашем случае дело сводится к простому изменению обозначений в соотношениях (10), (11) и в окончательных результатах (12), (13)

$$n_p \to n_t, \quad b_p^2 \to b_t^2, \quad f_p \to f_t, \quad \gamma_p \to \gamma_t, \tag{20}$$

где теперь $n_t = n'_d$ — среднему числу d-электронов на недостроенной t-оболочке D-элемента.

Для того чтобы получить фазовую диаграмму в области $\{6 < n_d < 8, 0 < n'_d < 6\}$, достаточно произвести те же замены (20) в соотношениях (6) и (9). В результате получаем уравнения состояния и константу БКШ для случая заполнения $(3z^2 - r^2)$-оболочки A-элемента при одновременном заполнении t-оболочки D-элемента.

Для получения фазовой диаграммы в области $\{2 < n_d < 6, 0 < n'_d < 6\}$ достаточно произвести замены (20) в соотношениях (4)–(6).

После чего находим уравнения состояния и константу БКШ для случая заполнения $(xz,\ yz)$-оболочки A-элемента и t-оболочки D-элемента.

Таким образом, при сделанных упрощениях фазовая диаграмма соединений A_3B после замены $n_p \to n'_d$ для всех $n'_d < 6$ совпадает с фазовой диаграммой соединений A_3D.

3. Обсуждение результатов

Общим свойством фазовой диаграммы n_d, n_p для соединений с непереходным элементом и фазовой диаграммы n_d, n'_d для соединений с переходным металлом является возможность возникновения сверхпроводимости внутри каждого квадрата, ограниченного целочисленными значениями $[n_d] < n_d < [n_d] + 1$, $[n_p] < n_p < [n_p] + 1$ для соединений с переходным или $[n_d] < n_d < [n_d] + 1$, $[n'_d] < n'_d < [n'_d] + 1$ для соединений с элементом переходной группы.

Можно также утверждать, что внутри каждого выделенного выше квадрата существует область существования нормальной фазы. Отсюда заключаем, что каждый выделенный квадрат содержит внутри себя как сверхпроводящую, так и нормальную область.

Особенность нашей модели состоит в том, что в простейшем пределе для большей части областей $0 < n_d < 8$, $0 < n_p < 6$ или $0 < n'_d < 10$ эффективная константа БКШ есть сумма констант с множителями, пропорциональными амплитуде рассеяния квазичастиц, соответствующей данному квадрату. Это обстоятельство обусловлено слабой гибридизацией состояний, относящихся к разным ближайшим атомам. $(x^2 - y^2)$-состояния сильно гибридизуются с любым p-состоянием катиона B (точно так же, как и с любыми из t-состояний D-элемента). По этой причине для всей области $8 < n_d < 10$ эффективная константа БКШ пропорцианальна плотности состояний на поверхности Ферми с множителем, зависящим как от положения Ферми $\mu = -(\varepsilon_p + \varepsilon_d)/2$, так и от величины энергетической разности $r = \varepsilon_p - \varepsilon_d$.

При перемещении вдоль линий электронейтральности $3n_d + n_p = \rho$ на фазовой диаграмме n_d, n_p для соединений с непереходным элементом химический потенциал оказывается фиксированным, в то время как параметр r формально меняется от $-\infty$ до $+\infty$. Как видно из рис. 1, для малых значений $\rho = 14$ и 15 линия электронейтральности пересекает теоретическую область существования сверхпроводящего состояния, что согласуется с экспериментальными данными, собранными в табл. 1.

Значениям $\rho = 16$ и 17 отвечает большая группа «высокотемпературных» соединений A_3B, что соответствует прохождению линий электронейтральности $\rho = 16$ и 17 внутри широкой «сверхпроводящей» области.

Для больших значений ρ от 18 до 20 предлагаемая теория близка к противоречию с экспериментом, так как эти линии пересекают большое число малых сверхпроводящих областей, в то время как соответствующие соединения имеют весьма малую T_c или вообще не являются сверхпроводниками.

Линия электронейтральности $\rho = 21$ почти нигде не пересекает сверхпроводящую область, что согласуется с фактом полного отсутствия сверхпроводящих соединений для данного ρ.

Существование сверхпроводящих Mo_3O и W_3O вполне можно объяснить наличием сверхпроводящей области в окрестности точки (5.96, 4.1), через которую проходит линия электронейтральности $\rho = 22$.

Для соединений двух переходных элементов A_3D произведем сравнение с экспериментом для различных значений полного числа d-электронов $\rho = 3n_d + n'_{d'}$, приходящихся на элементарную ячейку.

Как и в случае соединений с непереходным элементом, здесь имеются два выделенных значения $\rho = 25$ и 26, для которых, с одной стороны, имеем соединения с максимальной T_c, а с другой стороны, линия электронейтральности пересекает широкую область существования сверхпроводящих состояний $\{n_d \approx 7, 3 < n'_d < 6\}$.

Согласно рис. 1, на линии электронейтральности $\rho = 24$ не имеется ни одного сверхпроводящего соединения. Этот факт противоречит настоящей теории, так как на рис. 2 эта линия пересекает две сверхпроводящие области.

Вдоль остальных линий электронейтральности ($\rho = 21, 22$ и 23, а также $\rho = 27$ и 28) имеются соединения с невысокой T_c. Как видно из рис. 2, каждая из этих линий пересекает несколько сверхпроводящих областей, что позволяет согласовать теорию с экспериментом.

Работа была поддержана Международным фондом Дж. Сороса (грант MSA000, MSA300).

Список литературы

[1] M. Veger, I. Goldberg. Sol. Stat. Phys. **28**, 2 (1973).
[2] B.T. Matthias, T.H. Geballe, V.B. Compton. Rev. Mod. Phys. **35**, 1 (1963).
[3] D. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
[4] V.J. Emery. Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
[5] R.O. Zaitsev. Phys. Lett. **A134**, 199 (1988).
[6] Р.О. Зайцев. ФТТ **29**, *6*, 1631 (1987).
[7] R.O. Zaitsev. Solid State Commun. **76**, 795 (1990).