

Нефоновый механизм сверхпроводимости в соединениях с квазидвумерными комплексами NiB

© С.А. Карамов

Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 28 апреля 1997 г.
В окончательной редакции 29 июля 1997 г.)

Изучаются особенности нефонованного спаривания гибризованных p -, d -электронов в составе плоских комплексов NiB при наличии сильного короткодействующего отталкивания Хаббарда. На основе обобщенной модели Хаббарда произведен расчет фазовой диаграммы сверхпроводимости в зависимости от степени недозаполнения $2p^6$ - и $3d^{10}$ -оболочек в комплексах NiB. Установлена фазовая область состояний с наиболее высокими значениями температуры сверхпроводящего перехода.

Рассматриваются соединения типа $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ [1,2], в состав которых входит плоская структура NiB. Описание такой структуры содержит предположение о наличии в ней дырочных возбуждений типа $3d(x^2 - y^2)$ и $2p(x, y)$ в полностью заполненных оболочках $3d^{10}(\text{Ni})$ и $2p^6(\text{B}^{5-})$. При этом $d(p)$ -электроны туннелируют через возбужденные $p(d)$ -состояния бора (никеля — в зависимости от соотношения энергий одночастичных состояний $2p$ и $3d$). В качестве возможных состояний атомов полагаются: Ni — d^{10} , d^9 , d^8 ; B — p^6 , p^5 , p^4 .

Сильные внутренние корреляции расщепляют дырочные $3d(x^2 - y^2)$ - и $2p(x, y)$ -уровни на подуровни Хаббарда (два d -уровня и четыре p -уровня в соответствии с кратностями вырождения одночастичных атомных состояний), которым соответствуют некоторые одночастичные энергии ε_d , ε_p . В данной работе рассматривается предельный случай бесконечно больших энергий Хаббарда, когда происходит одновременно заполнение только одного Хаббардовского p -уровня только с одним Хаббардовским d -уровнем: $\varepsilon_p \sim \varepsilon_d$.

Учет туннельного взаимодействия приводит к гибридизации и одновременному заполнению хаббардовских дырочных уровней ε_p , ε_d . В результате уровни коллективизируются в хаббардовские зоны. Возможные основные атомные состояния: NiB^{5-} , Ni^+B^{5-} , NiB^{4-} , Ni^+B^{4-} .

В настоящей работе не ставится задача вычисления энергетического сдвига $r = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ анионных уровней относительно катионных: эта величина считается изменяемым параметром, определяющим фазовые свойства соединения.

1. Общая теория. Уравнения состояния и критерий сверхпроводимости

Электронная структура комплекса NiB будет изучена в модели Эмери [3–5], когда учитываются туннельные матричные элементы $t_{p\lambda;d}$ только между p - и d -состояниями атомов никеля и бора, играющие основную роль в формировании спектра элементарных возбуждений. Пренебрежение кулоновским взаимодействием в предположении,

что оно сильно экранировано, приводит к обобщенной модели Хаббарда нулевого приближения среднего (самосогласованного) поля с гамильтонианом [6]

$$\hat{H} = \sum \hat{N}_{np} \varepsilon_p + \sum \hat{N}_{nd} \varepsilon_d + \hat{V}, \quad (1)$$

$$\hat{V} = \sum t_{p\lambda;d}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)(\hat{p}_{\mathbf{r}_1\lambda}^+ \hat{d}_{\mathbf{r}_2} + \hat{d}_{\mathbf{r}_2}^+ \hat{p}_{\mathbf{r}_1\lambda}). \quad (2)$$

Здесь \hat{p}^+ , \hat{p} , \hat{d}^+ , \hat{d} — операторы рождения и уничтожения p - и d -дырочных состояний.

Для перехода к представлению Хаббарда в качестве базиса атомных дырочных состояний выбираются следующие.

Для атома бора: вакуумное B^{5-} , $2p^6$: $|0\rangle$; одночастичные B^{4-} , $2p^5$: $p_{x\uparrow}^+|0\rangle$, $p_{y\uparrow}^+|0\rangle$, $p_{x\downarrow}^+|0\rangle$, $p_{y\downarrow}^+|0\rangle$ (уровень четырехкратно вырожден); двухчастичные B^{3-} , $2p^4$: $p_{x\uparrow}^+p_{y\uparrow}^+|0\rangle$, $p_{x\downarrow}^+p_{y\downarrow}^+|0\rangle$, $(p_{x\uparrow}^+p_{y\downarrow}^+|0\rangle + p_{x\downarrow}^+p_{y\uparrow}^+|0\rangle)/\sqrt{2}$ (уровень трехкратно вырожден).

Для атома никеля: вакуумное Ni, $3d^{10}$: $|0\rangle$; одночастичные Ni^+ , $3d^9$: $d_{\uparrow}^+|0\rangle$, $d_{\downarrow}^+|0\rangle$ (уровень двукратно вырожден); двухчастичное Ni^{2+} , $3d^8$: $d_{\uparrow}^+d_{\downarrow}^+|0\rangle$.

Переход к представлению Хаббарда приводит гамильтониан к следующему виду:

$$\hat{H} = \sum_{rk} \varepsilon_k \hat{X}_r^{kk} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta r'} \hat{X}_r^\alpha \hat{X}_{r'}^\beta \hat{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3)$$

где \hat{X}_r^α — операторы Хаббарда, α , β — так называемые корневые векторы, идентифицирующие переходы между состояниями ячейки [7]. Этому гамильтониану соответствует следующая обратная виртуальная многокомпонентная одночастичная функция Грина беспетлевого приближения Хаббарда [6]:

$$[G_w^{-1}(\mathbf{p})]_{\alpha\beta} = \left[\{G_w^{(0)}(\mathbf{p})\}^{-1} \right]_{\alpha\beta} - f_\beta V_{\alpha\beta}(\mathbf{p}). \quad (4)$$

Здесь $G_w^{(0)}(\mathbf{p})$ — диагональная атомная функция Грина. Учет туннельного взаимодействия производится в приближении ближайших соседей; f_p и f_d — так называемые концевые множители, учитывающие наличие бесконечной энергии Хаббарда и заданные средними числами n_p

и n_d недозаполнения электронных $2p^6$ - и $3d^{10}$ -оболочек соответственно,

$$f_p = \begin{cases} 1 - 3n_p/4, & 0 < n_p < 1, \\ (n_p + 2)/12, & 1 < n_p < 2, \end{cases} \quad (5)$$

$$f_d = \begin{cases} 1 - n_d/2, & 0 < n_d < 1, \\ n_d/2, & 1 < n_d < 2. \end{cases} \quad (6)$$

Наряду с неколлективизированными p -ветвями $E = \varepsilon_p$ одночастичная функция Грина (4) дает две ветви

$$E_{1,2} = -\mu \pm \sqrt{r^2/4 + f_p f_d \tau^2}, \quad (7)$$

где

$$\tau^2/t^2 = \begin{cases} 4(\sin^2\{a(p_x + p_y)/2\} + \sin^2\{a(p_x - p_y)/2\}), & 0 < n_p < 1, \\ 6(\sin^2\{a(p_x + p_y)/2\} + \sin^2\{a(p_x - p_y)/2\}), & 1 < n_p < 2. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь $\mu = -(\varepsilon_d + \varepsilon_p)/2$ — химический потенциал соединения, $r = \varepsilon_p - \varepsilon_d$, t — туннельный матричный элемент между состояниями ближайших атомов Ni и B, a — модуль вектора трансляционной симметрии.

Средние числа заполнения дырочных состояний n_p и n_d выражаются через матричные элементы функции Грина

$$[D_w(\mathbf{p})]_{\alpha\beta} = [G_w(\mathbf{p})]_{\alpha\beta} f_{\beta}, \quad (9)$$

определяя тем самым уравнения состояния системы

$$\sum_{pj} B_j n_F(E_j) = \begin{cases} n_p/(2f_p) - n_F(\varepsilon_p), & 0 < n_p < 1, \\ 2(n_p - 1)/3f_p - n_F(\varepsilon_p), & 1 < n_p < 2, \end{cases} \quad (10)$$

$$\sum_{pj} A_j n_F(E_j) = \begin{cases} n_p/(2f_d), & 0 < n_d < 1, \\ (n_d - 1)/f_d, & 1 < n_d < 2, \end{cases} \quad (11)$$

где

$$A_1 = B_2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{r}{\sqrt{r^2 + 4f_p f_d \tau^2}} \right], \quad (12)$$

$$A_2 = B_1 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{r}{\sqrt{r^2 + 4f_p f_d \tau^2}} \right].$$

Возникновение сверхпроводимости в системе определяется наличием отрицательной амплитуды рассеяния на поверхности Ферми. Условием возникновения сверхпроводящего состояния является появление особенности двухчастичной многокомпонентной вершинной части $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{p})$ при нулевых суммарных энергии, импульсе и спине [8], которая в приближении пустой решетки (в газовом приближении) дается лестничным рядом [9]

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{p}) = \Gamma_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{p}) - T \sum_{\mathbf{p}'} \Gamma_{\alpha\beta\lambda\nu}^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \times G_w^{\lambda\lambda'}(\mathbf{p}') G_{-w}^{\nu\nu'}(-\mathbf{p}') \Gamma_{\lambda'\nu'}(\mathbf{p}'). \quad (13)$$

Здесь $\Gamma_{\alpha\beta\lambda\nu}^{(0)}(\mathbf{p})$ — двухчастичная вершинная часть, неприводимая по двум линиям одинакового направления, которую находим по методу Дайсона [10].

В результате условие сверхпроводимости выражается обычной формулой БКШ $\lambda > 0$ с эффективной константой λ

$$T_c \sim e^{-1/\lambda}, \quad \lambda = g\rho. \quad (14)$$

Здесь $\rho = \sum_{\mathbf{p}} \delta(E(\mathbf{p}))$ — энергетическая плотность состояний на поверхности Ферми, g — энергетический множитель,

$$g = \frac{\varepsilon_d \varepsilon_p [C \varepsilon_p f_p + D \varepsilon_d f_d]}{f_p f_d [\varepsilon_p + \varepsilon_d]^2}, \quad (15)$$

$$C = \begin{cases} -2, & 0 < n_d < 1, \\ 2, & 1 < n_d < 2, \end{cases} \quad (16)$$

$$D = \begin{cases} -1, & 0 < n_p < 1, \\ -1/3, & 1 < n_p < 2. \end{cases} \quad (17)$$

Плотность состояний ρ всегда положительна, поэтому существование сверхпроводимости в системе определяется условием $g > 0$.

2. Особенности заполнения электронного спектра

Каждой точке фазовой плоскости (n_d, n_p) соответствует некоторое фазовое состояние, которое может быть реализовано рядом соединений рассматриваемого типа. Каждому фазовому состоянию (n_d, n_p) взаимно однозначно соответствует пара значений $(r/t, q)$, где $q = n_p + n_d$ — полный дырочный заряд комплекса NiB; иными словами, $(r/t, q)$ и (n_d, n_p) — альтернативные системы фазовых координат. Величина r/t является параметром задачи. В дальнейшем полагается $t = 1$.

При рассмотрении переменной r в качестве параметра уравнения состояния (10), (11), записанные в виде

$$\begin{cases} n_d = n_d(E_f, n_d, n_p), \\ n_p = n_p(E_f, n_d, n_p), \end{cases} \quad (18)$$

параметрически через заряд q задают в координатах (n_d, n_p) семейство фазовых траекторий $n_p = n_p(n_d)$ постоянного r , которые практически совпадают с траекториями движения точек фазовых состояний соединений в процессе легирования (кривые 1–4 на рис. 1).

Параметр q определяется условием электронейтральности соединения. Многообразие фазовых состояний (r, q) с одинаковым значением q образует в фазовой плоскости (n_d, n_p) линию электронейтральности (линия 5 на рис. 1)

$$n_p = q - n_d. \quad (19)$$

Таким образом, положение фазового состояния (r, q) в координатах (n_d, n_p) определяется точкой пересечения фазовой траектории соответствующего r и линии электронейтральности соответствующего q (точки A, B на рис. 1).

3. Фазовая диаграмма

При существовании сильного хаббардовского отталкивания наличие сверхпроводимости определяется знаком и величиной амплитуд как $d-d$ -, так и $p-p$ -рассеяния. Обратимся к поиску фазовой области сверхпроводимости. Условие сверхпроводимости имеет вид $\lambda = g\rho > 0$. Численное решение задачи представлено на рис. 1 (области существования сверхпроводящего состояния заштрихованы, δ — кривые, ограничивающие области заполнения локализованных p -состояний).

Таким образом, фазовая диаграмма построена в квадрате $0 < n_p < 2, 0 < n_d < 2$. Рассматриваемая задача симметрична по отношению к частично-дырочному преобразованию $n_p \rightarrow 4 - n_p, n_d \rightarrow 2 - n_d$, поэтому фазовая диаграмма в квадрате $2 < n_p < 4, 0 < n_d < 2$ представляет собой квадрат $0 < n_p < 2, 0 < n_d < 2$, повернутый вокруг центра на 180° . Для области $0 < n_p < 4, 2 < n_d < 4$, которой соответствует гибридизация дырочных возбуждений типа $3d(3z^2 - r^2)$ и $2p(x, y)$, теория дает те же результаты, что и для области $0 < n_p < 4, 0 < n_d < 2$ (рис. 2).

4. Фазовый рельеф T_c

Как уже было отмечено, каждой точке (n_d, n_p) фазовой плоскости соответствует некоторое фазовое состояние, которое может быть реализовано рядом соединений ВТСП с одинаковым значением T_c , соответствующим

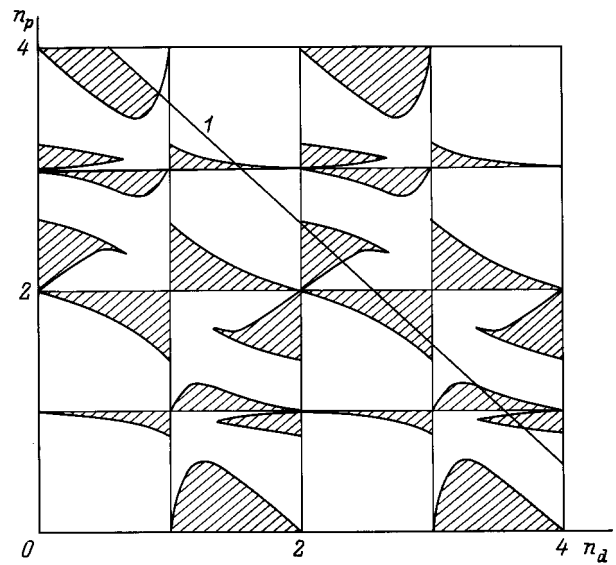


Рис. 2. Фазовая диаграмма сверхпроводимости комплекса NiB в квадрате $0 < n_p < 4, 0 < n_d < 4$. Заштрихованы области существования сверхпроводимости. 1 — линия электронейтральности для $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_{2.7}$ ($q = 4.55$).

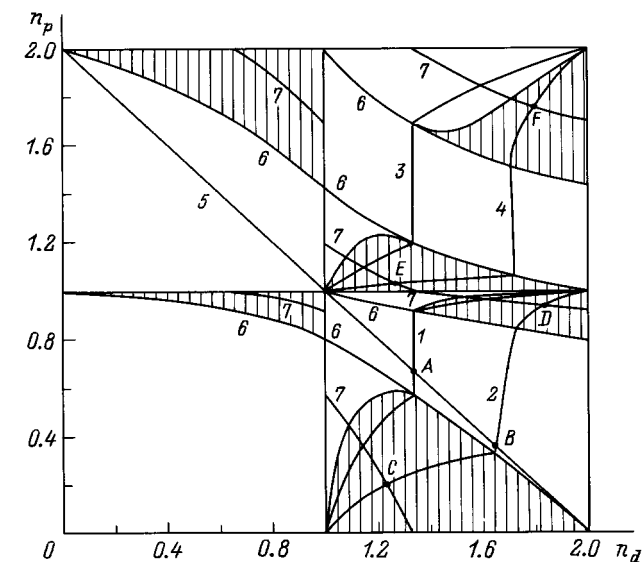


Рис. 1. Фазовая диаграмма сверхпроводимости комплекса NiB в квадрате $0 < n_p < 2, 0 < n_d < 2$. Заштрихованы области существования сверхпроводимости. C, D, E, F — приблизительное расположение точек максимумов зависимости $T_c(n_p, n_d)$. 1, 3 — фазовые траектории для $r/t = 0, 2, 4$ — фазовые траектории для $r/t = 2, 5$ — линия электронейтральности (19) для $q = 2, \delta$ — кривые, ограничивающие области заполнения локализованных p -состояний, 7 — кривые особенностей Ван-Хова (K-кривые).

данному фазовому состоянию. Таким образом, зависимость T_c от параметров n_d и n_p образует некоторый рельеф, который и представляет основной интерес, так как позволяет определять фазовые состояния, равно как и соединения, соответствующие наиболее высоким значениям T_c .

Рельеф зависимости $T_c(n_d, n_p)$ с точностью до предэкспоненциального множителя, по порядку величины равного t , есть экспоненциальный рельеф функции $-\lambda^{-1}(n_d, n_d)$, определяемой соотношениями (14), (15). Поэтому обратимся к исследованию зависимости $\lambda(n_d, n_p)$.

Для каждой подзоны $E(\mathbf{p})$ и каждого значения r существует такое значение q заряда, при котором состоянию (r, q) соответствует уровень Ферми, проходящий через седловые точки спектральной поверхности $E(\mathbf{p})$. При этом энергетическая плотность электронных состояний на поверхности Ферми для этих фазовых состояний имеет резко выраженную особенность Ван-Хова, т.е. экстремальна при заданном r . Многообразие указанных точек при всевозможных значениях r образует параметрически заданные через r кривые (кривые 7 на рис. 1), которые будут условно называться K-кривыми [11,12]. Всем точкам на этой линии соответствуют состояния, для которых поверхность Ферми проходит через особенность Ван-Хова. Из (14) следует, что этим состояниям соответствуют максимумы T_c при $\lambda > 0$ и значения $T_c = 0$ при $\lambda < 0$ в зависимости $T_c(q)$ для постоянного r , описывающей изменение T_c вдоль соответствующей фазовой траектории постоянного r . Для каждой подзоны совокупность указанных состояний для разных r образует в фазовой плоскости K-кривую, которой на рельефе $T_c(n_d, n_p)$ соответствует "хребет" — линия максимумов

T_c для постоянного r . Каждая фазовая траектория постоянного r пересекает K -кривую в фазовой точке максимума зависимости $\rho(q)$ и $\lambda(q)$ для этого же постоянного r ; если точке пересечения соответствует значение $g > 0$, то эта точка лежит в области сверхпроводимости. Как показано в [11,12], для каждой подзоны максимуму $T_c(n_d, n_p)$ соответствует точка пересечения фазовой траектории $r \sim t$ с соответствующей K -кривой (точки C, D, E, F на рис. 1).

5. Сравнение с экспериментом

В данной работе полагалось, что в соединениях рассматриваемого типа электрон-фононное взаимодействие пренебрежимо мало по сравнению с кинематическим электрон-электронным взаимодействием. Действительно, многочисленные эксперименты подтверждают, что сверхпроводимость в таких соединениях не может быть описана моделью БКШ. Например, в [1] представлены экспериментальные данные для соединений $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ (1) и LaNiBN (2). В соответствии с моделью БКШ T_c определяется выражением $T_c \sim M^{-1/2} \exp(-1/\lambda)$, где M — масса элементарной ячейки, λ — константа БКШ. Как известно [13,14], при температурах, больших температуры Дебая, производная удельного электрического сопротивления соединения по температуре ρ'_T пропорциональна константе БКШ λ для этого соединения. Данные работы [1] по измерению сопротивления позволяют установить соотношение параметров λ_1 и λ_2 для рассматриваемых соединений: $\lambda_2/\lambda_1 \approx 30$. При этом $M_2 < M_1$. Таким образом, в соответствии с теорией БКШ должно быть $T_{c2} > T_{c1}$. В действительности же соединение (2) сверхпроводником не является, что входит в резкое противоречие с упомянутой теорией.

Вообще, расчеты для соединений ВТСП с учетом только кинематического взаимодействия электронов (в том числе и в модели Эмери [11,12]) описывают зависимость T_c от концентрации носителей заряда в согласии с экспериментом [15,16], в то время как указанная зависимость не может быть описана в рамках модели БКШ.

Условие электронейтральности для рассматриваемых соединений имеет вид (19). Переход в сверхпроводящее состояние был обнаружен в ряде соединений типа $\text{La}_3^{3+}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3^{3-\delta}$, в частности, при $\delta = 0.3$ [1]. Соответствующая линия электронейтральности ($q = 4.55$) изображена на рис. 2 (линия 1). Расположение точки фазового состояния соединения на этой линии определяется его параметром r . Указанная точка располагается, по-видимому, в области сверхпроводимости в квадрате $3 < n_p < 4, 1 < n_d < 2$.

В заключение автор выражает благодарность Р.О. Зайцеву за исключительно ценные рекомендации и замечания по данной работе.

Работа поддерживается Государственной программой ВТСП по проекту "Экстенд II" № 94011.

Список литературы

- [1] R.J. Cava, H.W. Zandbergen, B. Batlogg et al. Nature **372**, 245 (1994).
- [2] W.E. Pickett, D.J. Singh. Phys. Rev. Lett. **72**, 3702 (1994).
- [3] V.J. Emery. Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
- [4] Р.О. Зайцев. ФТТ **33**, 11, 3183 (1991).
- [5] Р.О. Зайцев, Ю.В. Михайлова. ФТТ **34**, 8, 2521 (1992).
- [6] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
- [7] Р.О. Зайцев. ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).
- [8] Л.П. Горьков. ЖЭТФ **34**, 735 (1958).
- [9] R.O. Zaitsev. Phys. Lett. **A134**, 199 (1988).
- [10] F. Dyson. Phys. Rev. **B102**, 1217 (1956).
- [11] Р.О. Зайцев, С.А. Карамов. СФХТ **8**, 583 (1995).
- [12] R.O. Zaitsev, S.A. Karamov. Functional Materials **3**, 259 (1996).
- [13] Г. Бете, А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов. М.-Л. (1938).
- [14] Дж. Займан. Электроны и фононы. Иностран. лит., М. (1962).
- [15] C.C. Tsuei et al. Phys. Rev. Lett. **65**, 2724 (1990).
- [16] J.B. Torrance et al. Physica **C162-164**, 241 (1990).