

Нефоновый механизм сверхпроводимости в соединениях с квазидвумерными комплексами RuO₂

© С.А. Карамов

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

(Поступила в Редакцию 20 октября 1997 г.)

Изучаются особенности нефонованного спаривания гибридных p -, d -электронов в составе плоских комплексов RuO₂ при наличии сильного короткодействующего отталкивания Хаббарда. На основе обобщенной модели Хаббарда произведен расчет фазовой диаграммы сверхпроводимости в зависимости от степени недозаполнения $2p^6$ - и $4d^6$ -оболочек в комплексах RuO₂.

Рассматриваются соединения типа Sr₂RuO₄ [1], в состав которых входит плоская структура RuO₂. Описание такой структуры содежит предположение о наличии в ней дырочных возбуждений типа $4d(xy)$ и $2p(x, y)$ в оболочках $4d^6$ Ru²⁺ и $2p^6$ O²⁻. Кристаллическое поле расщепляет t_{2g} -уровень рутения на синглет $4d(xy)$ и дублет $4d(xz, yz)$. При этом электронные $4d(xz, yz)$ -уровни полагаются полностью заполненными [2]. d - (p -) электроны туннелируют через возбужденные p - (d -) состояния кислорода (рутения — в зависимости от соотношения энергий одночастичных состояний $2p$ и $4d$).

Сильные внутренние корреляции расщепляют дырочные $4d(xy)$ - 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 $\varepsilon_d, \varepsilon_p$. 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, $\varepsilon_p \sim \varepsilon_d$. Величина энергетического сдвига $r = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ анионных уровней относительно катионных считается изменяемым параметром, определяющим фазовые свойства соединения.

Учет туннельного взаимодействия приводит к гибридизации и одновременному заполнению хаббардовских дырочных уровней $\varepsilon_p, \varepsilon_d$. В результате уровни коллективизируются в хаббардовские зоны.

1. Общая теория. Уравнения состояния и критерий сверхпроводимости

Электронная структура комплекса RuO₂ изучена в модели, учитывающей наряду с туннельными матричными элементами $t_{p,\lambda;d}$ между p - и d -состояниями атомов рутения и кислорода (модель Эмери [3]) также и туннельные матричные элементы $t_{d;d}$ между d -состояниями разных атомов рутения (аналогично работе [4]). В модели предполагается, что именно эти туннельные матричные элементы наиболее значительны и что, следовательно, именно они играют основную роль в формировании спектра элементарных возбуждений. Численная

оценка матричных элементов помещена в Приложении. Рассматривается специальный случай, когда для ближайших атомов указанные матричные элементы равны: $t_{p,\lambda;d} = t_{d;d} = t$.

Пренебрежение кулоновским взаимодействием в предположении, что оно сильно заэкранировано, приводит к обобщенной модели Хаббарда нулевого приближения среднего (самосогласованного) поля с гамильтонианом [5]

$$\hat{H} = \varepsilon_p \sum \hat{p}_{r\lambda}^+ \hat{p}_{r\lambda} + \varepsilon_d \sum \hat{d}_r^+ \hat{d}_r + \hat{V}, \quad (1)$$

$$\hat{V} = \sum t_{p,\lambda;d}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)(\hat{p}_{r_1\lambda}^+ \hat{d}_{r_2} + \hat{d}_{r_2}^+ \hat{p}_{r_1\lambda}) + \sum^1 t_{d;d}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{d}_{r_1}^+ \hat{d}_{r_2}. \quad (2)$$

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 ниже следующие.

Для атома кислорода: $O^{2-}, 2p^6 : |0\rangle$; однодырочные $O^-, 2p^5 : \hat{p}_{x\sigma}^+ |0\rangle, \hat{p}_{y\sigma}^+ |0\rangle$ (уровень четырехкратно вырожден), т.е. $\hat{p}_\lambda^+ = \hat{X}^{(\lambda|0)}$.

Для атома рутения при рассмотрении переходов между состояниями Ru²⁺ и Ru³⁺: $Ru^{2+}, 4d^6 : |0\rangle$; однодырочные $Ru^{3+}, 4d^5 : \hat{d}_\sigma^+ |0\rangle$ (уровень двукратно вырожден), т.е. $\hat{d}_\sigma^+ = \hat{X}^{(\sigma|2|0)}$.

Для атома рутения при рассмотрении переходов между состояниями Ru³⁺ и Ru⁴⁺: однодырочные $Ru^{3+}, 4d^5 : \hat{d}_\sigma^+ |0\rangle$; двухдырочные $Ru^{4+}, 4d^4 : \hat{d}_\uparrow^+ \hat{d}_\downarrow^+ |0\rangle$, т.е. $\hat{d}_\sigma^+ = \hat{X}^{(\uparrow\downarrow|-\sigma|2)}$.

Переход к представлению Хаббарда приводит гамильтониан к следующему виду:

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

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

приближения Хаббарда [5]:

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

Здесь $G_{\omega}^{(0)}(\mathbf{p})$ — 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 $4d^6$ -оболочек соответственно,

$$f_p = 1 - 3n_p/4, \quad (5)$$

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

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

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

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

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

$$[D_{\omega}(\mathbf{p})]_{\alpha\beta} = [G_{\omega}(\mathbf{p})]_{\alpha\beta} f_{\beta}, \quad (8)$$

определяя тем самым уравнения состояния системы

$$n_p = f_p \left(3n_F(\varepsilon_p) + \sum_{\mathbf{p}j} B_j n_F(E_j) \right), \quad (9)$$

$$\sum_{\mathbf{p}j} A_j n_F(E_j) = \begin{cases} n_d/(2f_d), & 0 < n_d < 1, \\ (n_d - 1)/f_d, & 1 < n_d < 2, \end{cases} \quad (10)$$

где

$$A_1 = B_2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{r - 2f_d t F_p}{E_2 - E_1} \right],$$

$$A_2 = B_1 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{r - 2f_d t F_p}{E_2 - E_1} \right]. \quad (11)$$

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 [7], которая в приближении пустой решетки (в газовом приближении) дается лестничным рядом [8]

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{p}) = \Gamma_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{p}) - T \sum_{\omega\mathbf{p}'} \Gamma_{\alpha\beta\lambda\nu}^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \times G_{\omega}^{\lambda\lambda'}(\mathbf{p}') G_{-\omega}^{\nu\nu'}(-\mathbf{p}') \Gamma_{\lambda'\nu'}(\mathbf{p}'). \quad (12)$$

Здесь $\Gamma_{\alpha\beta\lambda\nu}^{(0)}(\mathbf{p})$ — двухчастичная вершинная часть, неприводимая по двум линиям одинакового направления, которую находим по методу Дайсона [9].

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

$$T_c \sim e^{-1/\lambda}, \quad \lambda = g\rho. \quad (13)$$

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

$$g = \frac{\pm 2\varepsilon_p^2 \varepsilon_d f_p - \varepsilon_p f_d (\varepsilon_d + L)^2}{f_p f_d (\varepsilon_p + \varepsilon_d + L)^2},$$

$$L = \frac{4f_p f_d t^2 - \varepsilon_p \varepsilon_d}{\varepsilon_p + f_p t}. \quad (14)$$

Здесь \pm в случаях $0 < n_d < 1$ и $1 < n_d < 2$ соответственно.

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

2. Особенности заполнения электронного спектра. Фазовая диаграмма

Каждой точке фазовой плоскости (n_d, n_p) соответствует некоторое фазовое состояние, которое может быть реализовано рядом соединений рассматриваемого типа с одинаковым значением T_c , соответствующим этому фазовому состоянию. Каждому фазовому состоянию (n_d, n_p) взаимно однозначно соответствует пара значений (r, q) , где $q = 2n_p + n_d$ — дырочный заряд комплекса RuO_2 ; иными словами, (r, q) и (n_d, n_p) — альтернативные системы фазовых координат. Величина r/t является параметром задачи.

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 (линии 1, 2 на рис. 1)

$$n_p = (q - n_d)/2. \quad (15)$$

Расположение точки фазового состояния соединения на этой линии определяется его параметром r .

При существовании сильного хаббардовского отталкивания наличие сверхпроводимости определяется знаком и величиной амплитуд как $d-d$, так и $p-p$ -рассеяния. Условие сверхпроводимости имеет вид (13). Численное решение задачи представлено на рис. 1 (области существования сверхпроводящего состояния заштрихованы).

Зависимость T_c от параметров n_d и n_p образует некоторый рельеф [10]. Ясно, что T_c соединения тем ниже, чем ближе точка фазового состояния соединения к границе области сверхпроводимости. За пределами этой границы $T_c = 0$.

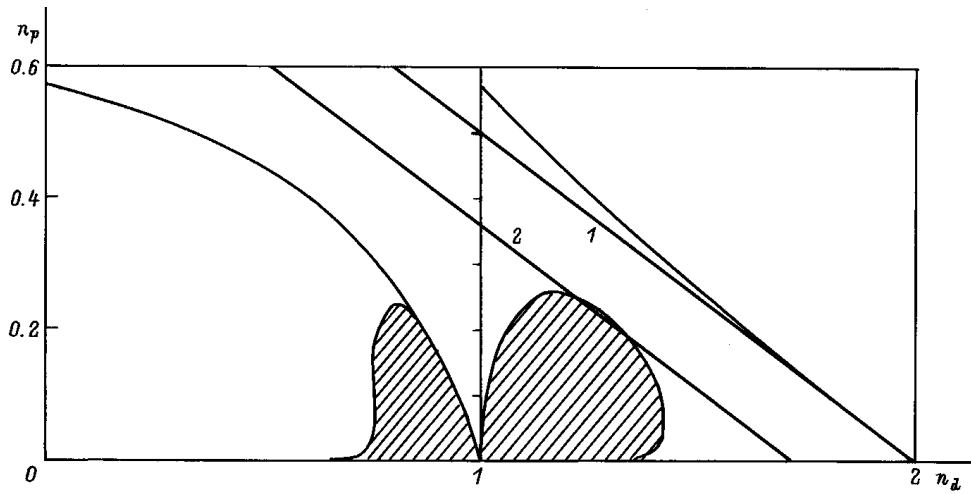


Рис. 1. Фазовая диаграмма сверхпроводимости комплекса RuO_2 . Заштрихованы области существования сверхпроводимости. 1, 2 — линии электронейтральности (16) для $\delta = 0$ и 0.14.

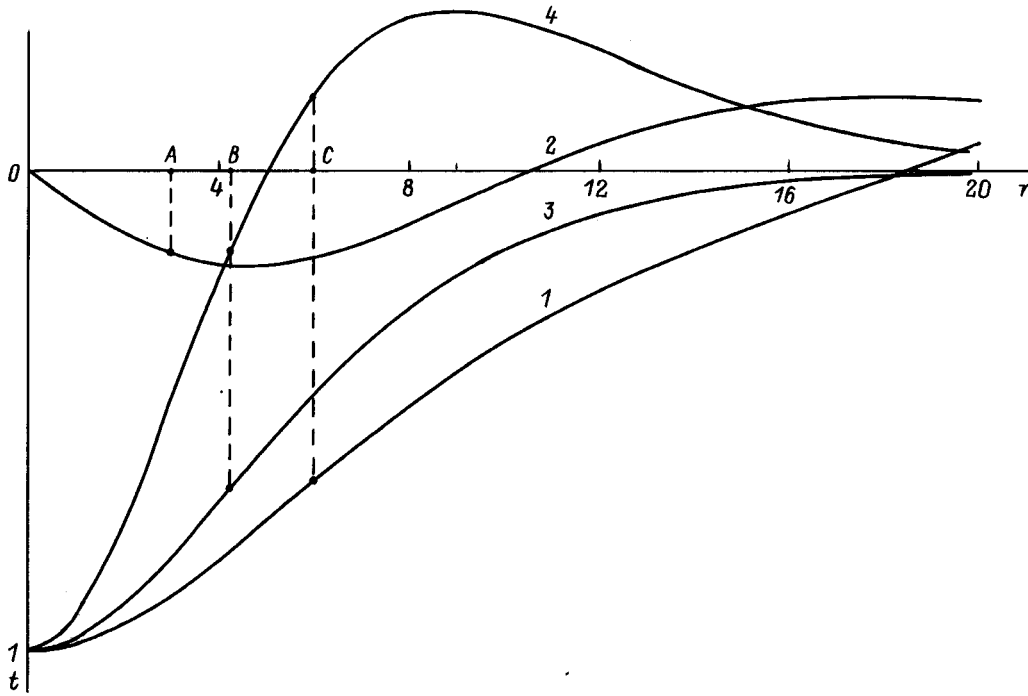


Рис. 2. Зависимость интегралов перескока от расстояния (в атомных единицах) между центрами орбиталей. 1 — $t_{dd\pi}$, 2 — $t_{pd\pi}$, 3 — $t_{pp\pi}$, 4 — $t_{pp\sigma}$. A, B, C — расстояния между ближайшими атомами для комплекса RuO_2 (период решетки $a \approx 6$).

3. Сравнение с экспериментом и выводы

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 аналогичных соединениях не может быть описана моделью БКШ. Например, расчеты

для соединений ВТСП с учетом только кинематического взаимодействия электронов [10] описывают зависимость T_c от концентрации носителей заряда в согласии с экспериментом [11], в то время как в рамках модели БКШ указанная зависимость не может быть описана.

Условие электронейтральности для рассматриваемых соединений имеет вид (15). Переход в сверхпроводящее состояние был обнаружен на соединении Sr_2RuO_4 [1]. Однако стехиометрические коэффициенты экспериментально исследуемых соединений неизвестны с достаточ-

но высокой точностью. В действительности исследуются соединения типа $Sr_{2+\delta}^{2+}(RuO_2)O_{2-\delta}^{2-}$ при малых значениях δ . Для такого соединения условие электронейтральности (15) принимает вид

$$n_p = 1 - \delta - (n_d/2). \quad (16)$$

Действительно, уже при $\delta = 0.14$ соответствующая линия электронейтральности пересекает область сверхпроводимости (линия 2 на рис. 1). Таким образом, точка фазового состояния такого соединения на этой линии определяется его параметром r и располагается в области сверхпроводимости в квадрате $1 < n_d < 2$; поскольку упомянутая точка находится вблизи границы области сверхпроводимости, можно ожидать, что соответствующее соединение должно иметь довольно низкое значение T_c , что хорошо согласуется с экспериментом: $T_c = 0.93$ К.

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

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

Приложение. Оценка туннельных матричных элементов

Туннельный матричный элемент $T_{ab} = \langle a|h|b \rangle$ между базисными атомными дырочными состояниями $|a \rangle$ и $|b \rangle$ можно приближенно считать пропорциональным величине $(\varepsilon_a + \varepsilon_b)t_{ab}$. Здесь $t_{ab} = \langle a|b \rangle$ — так называемый интеграл перескока между состояниями $|a \rangle$ и $|b \rangle$, ε_i — либо ионизационный потенциал катиона, если $|i \rangle$ — состояние катиона, либо энергия сродства электрона к аниону, если $|i \rangle$ — состояние аниона [12].

На рис. 2 дана численно рассчитанная зависимость интегралов перескока $t_{dd\pi}$, $t_{pd\pi}$, $t_{pp\sigma}$, $t_{pp\pi}$ от расстояния между ионами (обозначения даны по [12]). Видно, что для рассматриваемого комплекса RuO_2 реализуются значения интегралов перескока одного порядка (межатомные расстояния A , B , C на рис. 2).

Поскольку не существует связанного состояния иона O^{2-} , что соответствует неизвестной отрицательной энергии сродства ε_p электрона к иону O^- , можно приближенно считать эту энергию равной по абсолютной величине положительной энергии сродства электрона к нейтральному атому кислорода: $\varepsilon_p \approx -1.46$ eV. Поскольку ионизационный потенциал иона Ru^{2+} равен 28.5 eV, можно полагать, что ионизационные потенциалы ионов Ru^{2+} , Ru^{3+} по абсолютной величине значительно превосходят упомянутую энергию сродства: $|\varepsilon_p| \ll |\varepsilon_d|$.

Таким образом, наиболее значительными оказываются следующие туннельные матричные элементы: $T_{dd\pi} \sim 2\varepsilon_d t_{dd\pi}$, $T_{pd\pi} \sim \varepsilon_d t_{pd\pi}$. В рассмотренной модели полагалось, что они равны.

Список литературы

- [1] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz, F. Lichtenberg. *Nature* **372**, 6505, 532 (1994).
- [2] T. Oguchi. *Phys. Rev.* **B51**, 2, 1385 (1995); D.J. Singh. *Phys. Rev.* **B52**, 2, 1358 (1995).
- [3] V.J. Emery. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 26, 2794 (1987).
- [4] Р.О. Зайцев. *ФТТ* **33**, 11, 3138 (1991).
- [5] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc.* **A276**, 238 (1963).
- [6] Р.О. Зайцев. *ЖЭТФ* **70**, 3, 1100 (1976).
- [7] Л.П. Горьков. *ЖЭТФ* **34**, 3, 735 (1958).
- [8] R.O. Zaitsev. *Phys. Lett.* **A134**, 3, 199 (1988).
- [9] F. Dyson. *Phys. Rev.* **102**, 5, 1217 (1956).
- [10] Р.О. Зайцев, С.А. Карамов. *СФХТ* **8**, 4, 583 (1995).
- [11] C.C. Tsuei, D.M. Newns, C.C. Chi, P.C. Pattnaik. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 21, 2724 (1990).
- [12] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел.* Мир, М. (1983).