

# О нефононной сверхпроводимости кислородно-серебряных цепочек

Р. О. Зайцев<sup>1)</sup>

Российский научный центр “Курчатовский Институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 мая 2001 г.

На основе представления о сильном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке установлена возможность существования куперовской неустойчивости в системе с перескоками между катионами и анионами переходных и непереходных элементов. Построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения в зависимости от степени недозаполнения ( $h_d$ )  $4d^{10}$ - и ( $h_p$ )  $2p^6$ -оболочек переходных и непереходных элементов.

PACS: 74.20.Mn, 74.25.Dw

В  $Ag_xPb_6OCO_{9+\beta} = Ag_xO_{1+\beta}CO_2(PbO)_6$  кислородные  $2p$ -состояния комплексов  $C^{4+}O_2$  и  $Pb^{2+}O$  заполнены, в то время как  $6p$ -оболочка свинца и  $2sp$ -оболочки углерода пусты [1]. Соответственно этому среднее число дырок на  $4d^{10}$ -оболочке серебра ( $h_d$ ) связано с числом дырок на остальных  $2p^6$ -оболочках кислорода ( $h_p$ ) с помощью соотношения электронейтральности:

$$(1 + \beta)h_p + xh_d = 2(1 + \beta) - x, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad 0 \leq \beta \leq 1. \quad (1)$$

Не представляет труда рассмотреть случай чередующихся атомов ( $Ag-O-Ag-O\dots$ ), когда  $\beta = 0, x = 1$ . Однако можно показать, что соответствующая кривая электронейтральности нигде не пересекает область куперовской неустойчивости.

Будет рассмотрен случай ( $Ag-O-O-Ag\dots$ ), для которого  $\beta = 1, x = 1$ . Будет показано, что линия электронейтральности  $2h_p + h_d = 3$  не только пересекает сверхпроводящую область, но при определенных условиях проходит в области максимальной плотности состояний, соответствующей одномерному движению вдоль цепочки.

Используем простую модель, в которой учитываются переходы между ближайшими кислородами ( $t_p$ ), а также между катионами серебра и анионами кислорода ( $t_{pd}$ ) в одномерных  $O-Ag-O-O-Ag$ -цепочках. Рассмотрение ведется в рамках обобщенной модели Хаббарда – Эмери с бесконечной энергией Хаббарда как для  $p$ -, так и для  $d$ -электронов.

Поскольку система имеет гексагональную симметрию, то наивысшими по энергии недозаполненными уровнями являются  $(3z^2 - r^2)$  для  $4d$ -оболочки серебра и  $p_z$  для  $2p$ -оболочки кислорода. Соответственно этому средние числа заполнения дырок  $h_p$  и  $h_d$  изменяются от нуля до двойки, когда происходит

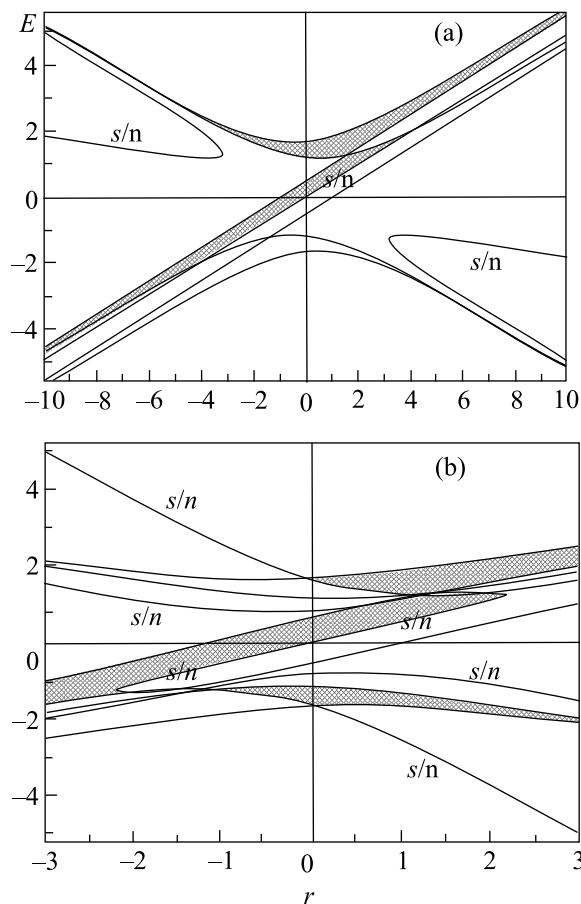


Рис.1. Фазовая диаграмма соединения  $AgO_2$  при  $T = 0$ . Сверхпроводящие области заштрихованы. а)  $0 < n_p < 1, n_d < 1$ ; б)  $0 < n_p < 1, 1 < n_d < 2$

заполнение верхней и нижней хаббардовских дырочных подзон.

Уравнения состояния связывают величины энергетической разности  $r = \epsilon_p - \epsilon_d$  и химический потенциал  $\mu = -(\epsilon_p + \epsilon_d)/2$  со средними числами заполнения  $h_p, h_d$ .

<sup>1)</sup>e-mail: zaitsev@mbslab.kiae.ru

Как указано в работе [1], система  $\text{Ag}_x\text{Pb}_6\text{OSO}_{9+\beta}$  состоит из чередующихся гексагональных слоев, причем по обе стороны каждого слоя, содержащего катионы серебра, находятся слои кислорода. Поскольку расстояния между ближайшими катионами серебра превышают расстояния между ближайшими атомами кислорода, то для каждой цепочки достаточно рассмотреть перескоки между ближайшими слоями кислорода ( $t_p$ ), а также между катионами серебра и анионами кислорода ( $t_{pd}$ ).

Энергию элементарных возбуждений находим как полюса одночастичной функции Грина, которую определим через соответствующую обратную матрицу:

$$\begin{aligned} & (\hat{G}_{(i\omega)}(\alpha))^{-1} = \\ & = \begin{pmatrix} i\omega + \mu + r/2; & -f_d t_{pd}; & -f_d t_{pd} \\ -f_p t_{pd}; & i\omega + \mu - r/2; & -f_p t_p \exp(i\alpha) \\ -f_p t_{pd}; & -f_p t_p \exp(-i\alpha); & i\omega + \mu - r/2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь введены так называемые концевые множители  $f_p$  и  $f_d$ , которые в нуль-петлевом приближении ("Хаббард I") есть линейные функции среднего числа дырок:

$$\begin{aligned} f_k &= 1 - \frac{h_k}{2}, \quad 0 < h_k < 1; \\ f_k &= \frac{h_k}{2}, \quad 1 < h_k < 2, \quad k = p \text{ или } d. \end{aligned} \quad (3)$$

Удобно обезразмерить все энергетические величины на множитель  $(2f_p^2 f_d t_{pd}^2 t_p)^{1/3}$  и определить параметр  $v = (2f_d t_{pd}^2 / f_p t_p^2)^{1/3}$ ; тогда три ветви спектра элементарных возбуждений  $\xi_\alpha^{(\lambda)} = \epsilon_\alpha^\lambda - \mu$  определяются следующим уравнением:

$$\epsilon_d(\alpha) (\epsilon_p(\alpha))^2 - \epsilon_p(\alpha)v - \epsilon_d(\alpha) \frac{1}{v^2} = \cos(\alpha). \quad (4)$$

Здесь  $\epsilon_p(\alpha) = \epsilon_\alpha - r/2$ ,  $\epsilon_d(\alpha) = \epsilon_\alpha + r/2$ ;  $\alpha$  – безразмерный квазиимпульс.

Уравнение состояний запишем в самосогласованной форме, соответствующей однопетлевому приближению ("Хаббард I") ([2, 3]). Так при заполнении нижней подзоны  $0 < h_{p,d} < 1$

$$\begin{aligned} h_k &= \frac{2K_k}{1+K_k}, \quad f_k = \frac{1}{1+K_k}, \quad k = p, d, \\ v &= \left[ \frac{2t_{pd}^2(1+K_p)}{t_p^2(1+K_d)} \right]^{1/3}; \end{aligned} \quad (5a)$$

$$K_k = \sum_{\lambda=1}^3 \int_0^\pi A_k^{(\lambda)}(\alpha) n_F(\epsilon_\alpha^{(\lambda)} - \mu) \frac{d\alpha}{\pi}.$$

Если же заполняется верхняя подзона  $1 < h_d < 2$ , тогда для области  $0 < h_p < 1$  определения функций  $h_p, f_p, K_{p,d}$  остаются без изменения. Для остальных величин имеем:

$$h_d = \frac{2}{2-K_d}; \quad f_d = \frac{1}{2-K_d}; \quad v = \left[ \frac{2t_{pd}^2(1+K_p)}{t_p^2(2-K_d)} \right]^{1/3}. \quad (5b)$$

В уравнении (5а) функции  $A_{p,d}^{(\lambda)}(\alpha)$  есть нормальные координаты, которые определяются через величины  $R_p(\epsilon, r, v) = \epsilon_p^{(\lambda)}(\alpha)\epsilon_d^{(\lambda)}(\alpha) - v/2$ ,  $R_d(\epsilon, r, v) = (\epsilon_p^{(\lambda)}(\alpha))^2 - 1/v^2$ :

$$\begin{aligned} A_p^{(\lambda)} &= \frac{R_p(\epsilon, r, v)}{2R_p(\epsilon, r, v) + R_d(\epsilon, r, v)}, \\ A_d^{(\lambda)} &= \frac{R_d(\epsilon, r, v)}{2R_p(\epsilon, r, v) + R_d(\epsilon, r, v)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь индекс  $\lambda$  принимает три значения, отвечающие трем ветвям энергетического спектра (4).

Для конкретных вычислений при  $T = 0$  удобно перейти к интегрированию по энергетической переменной  $\epsilon$ . Дифференцируя уравнение (4), получаем уравнения состояния через новые нормальные координаты:

$$K_k(E) = \int_{-\infty}^E a_k(\epsilon) \frac{d\epsilon}{\pi}, \quad k = (p, d),$$

$$a_k^{(\lambda)} = \text{sign}(2R_p(\epsilon, r, v) + R_d(\epsilon, r, v)) \frac{R_k(\epsilon, r, v)}{\sqrt{1 - \cos^2(\alpha(\epsilon))}}. \quad (7)$$

Здесь интегрирование производится по трем энергетическим областям, для которых величина, стоящая под радикалом, остается положительной. Используя явное выражение для  $\cos(\alpha)$ , находим граничные значения энергетической переменной:

$$E_{A0} = \frac{r}{2} - \frac{1}{v}, \quad (8)$$

$$E_A^\pm = \frac{1}{2v} \left( +1 \pm \sqrt{1 + v^2 r^2 + 2vr + 4v^3} \right),$$

$$E_{B0} = \frac{r}{2} + \frac{1}{v}, \quad (9)$$

$$E_B^\pm = \frac{1}{2v} \left( -1 \pm \sqrt{1 + v^2 r^2 - 2vr + 4v^3} \right).$$

В результате имеем:

$$\begin{aligned} Q(\epsilon, r, v) &= 1 - \cos^2(\alpha(\epsilon)) = - \left[ \left( \epsilon - \frac{r}{2} \right)^2 - \frac{1}{v^2} \right] \times \\ &\times \left[ \left( \epsilon - \frac{1}{2v} \right)^2 - \frac{1 + v^2 + 2rv + 4v^3}{4v^2} \right] \times \end{aligned}$$

$$\times \left[ \left( \epsilon + \frac{1}{2v} \right)^2 - \frac{1 + v^2 - 2rv + 4v^3}{4v^2} \right]. \quad (10)$$

Соотношения (8)–(10) определяют три пары граничных значений между разрешенными и запрещенными зонами.

Кривая  $E_B^+$  пересекается с  $E_{B0}$  в точке  $r = v^2/2 - 1/v$ ,  $E = v^2/4 + 1/2v$ . Кривая  $E_A^-$  пересекается с  $E_{A0}$  в симметричной точке  $r = -v^2/2 + 1/v$ ,  $E = -v^2/4 - 1/2v$ .

Сильные корреляции электронных состояний при  $U_{p,d} = \infty$  приводят к  $d$ - $d$ - и  $p$ - $p$ -рассеянию. Сверхпроводящее состояние появляется, если имеется сингулярность у двухчастичной вершинной части, которая вычислена при нулевом суммарном импульсе и спине. В лестничном приближении возникновение этой сингулярности может быть записано как условие разрешимости соответствующей системы одно-родных уравнений.

Амплитуды двухчастичного рассеяния  $\Gamma_{\alpha,\beta;\lambda,\nu}^0(\mathbf{p})$  определяются как коэффициенты при произведениях операторов  $\hat{X}_\lambda \hat{X}_\nu$ , полученных в результате вычисления двойных перестановочных соотношений  $X$ -операторов Хаббарда  $\left\{ \hat{X}_\alpha, \left[ \hat{X}_\beta, \hat{H} \right] \right\}$ , где  $\hat{H}$  есть оператор Гамильтона, выраженный через  $X$ -операторы. В конечном счете, условие разрешимости можно представить в виде формулы БКШ  $T_c \approx t^* \exp(-1/\Lambda\rho)$ , где  $\rho$  есть плотность состояний на поверхности Ферми, а  $\Lambda$  – функция  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_d$ ,  $h_p$ ,  $h_d$  ([4–6]):

$$(\Lambda\rho)_{(\lambda)} = \int_0^\pi \left\{ 2 \frac{\epsilon_p(\epsilon^\lambda(\alpha)) |A_p^\lambda|^2}{f_p} \pm \frac{\epsilon_d(\epsilon^\lambda(\alpha)) |A_d^\lambda|^2}{f_d} \right\} \times \delta(\epsilon_\alpha^\lambda - \mu) \frac{d\alpha}{\pi}. \quad (11)$$

Здесь  $A_{p,d}^\lambda$  – нормальные координаты (6), входящие в уравнения состояния (5).

Произведем интегрирование в (11) с помощью перехода к энергетической переменной  $E$ :

$$\Lambda\rho(\epsilon = E) = \left\{ \frac{2}{f_p} \epsilon_p(E) R_p^2(E, r, v) \pm \frac{1}{f_d} \epsilon_d(E) R_d^2(E, r, v) \right\} \times \frac{1}{|2R_p(E, r, v) + R_d(E, r, v)| \sqrt{Q(E, r, v)}}. \quad (12)$$

Полученное выражение с верхним знаком относится к области  $0 < n_d < 1$ ,  $0 < n_p < 1$ . С нижним знаком оно относится к области  $1 < n_d < 2$ ,  $0 < n_p < 1$ .

Для получения фазовой диаграммы в области  $1 < n_p < 2$  достаточно произвести преобразование

частично-дырочной симметрии  $n_p \rightarrow 2 - n_p$ ,  $n_d \rightarrow 2 - n_d$ .

Если положить  $\Lambda = 0$ , тогда получим уравнение для границы сверхпроводящей и нормальной фазы при  $T = 0$ . Совместно с уравнением состояния это условие определяет область существования сверхпроводимости в переменных  $h_p, h_d$ .

Для конкретных вычислений необходимо задать величину отношения интегралов перескока  $t_{pd}/t_p$ .

Поскольку волновые функции  $2p$ -состояний кислорода спадают значительно быстрее, чем волновые функции  $4d$ -состояний серебра, для конкретных вычислений было положено  $t_{pd} = 2t_p$ . Таким образом, при заполнении нижней  $p$ -подзоны

$$\text{при } 0 < n_d < 1, \quad v \approx 2 \left( \frac{1 + K_p}{1 + K_d} \right)^{1/3}; \quad (13)$$

$$\text{при } 1 < n_d < 2, \quad v \approx 2 \left( \frac{1 + K_p}{2 - K_d} \right)^{1/3}. \quad (14)$$

Можно обнаружить, что линия электронейтральности  $2h_p + h_d = 3$ , относящаяся к цепочкам O–Ag–O–O–Ag–O..., пересекает сверхпроводящую область.

Вначале рассмотрим предельный случай  $r \rightarrow \pm\infty$ . В этом пределе можно произвести разложение по степеням  $1/r$ :

$$E(\alpha)^{(\pm)} \approx \frac{r}{2} \pm \frac{1}{v} + \frac{v}{2r} (1 \pm \cos(\alpha)). \quad (15)$$

Точно так же произведем разложение нормальных координат:

$$A_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{v}{2r^2} (1 \pm \cos \alpha) \right], \quad A_d = \frac{v}{2r^2} (1 \pm \cos \alpha). \quad (16)$$

Таким образом, при  $r < 0$   $d$ -подзоны оказываются пустыми и происходит заполнение двух  $p$ -подзон (16). Соответственно этому, уравнение состояния для  $p$ -дырок имеет следующий вид:

$$h_p = \frac{2K_p}{1 + K_p}, \quad K_p = \frac{1}{2\pi} \sum_{\lambda=\pm 0} \int_0^\pi n_F(E(\alpha)^{(\lambda)} - \mu) d\alpha. \quad (17)$$

Можно заметить, что в области  $r < -6$  граница сверхпроводящей области проходит внутри малой гибридизационной щели, где  $E^-(\alpha) < \mu < E^+(\alpha)$ . По этой причине сверхпроводимость начинается тогда, когда нижняя подзона полностью заполнена, а следующая по энергии подзона  $E^+(\alpha)$ . Отсюда заключаем, что при  $h_d = 0$  сверхпроводимость начинается при условии  $K_p = 1/2$ . Иными словами, при  $h_d = 0$  сверхпроводимость начинается при условии  $h_p \geq 2/3$ .

В области больших положительных значений параметра  $r$  с повышением энергии сначала заполняется  $d$ -подзона. Однако в этих условиях сверхпроводимость не возникает ни при каких  $h_d$ .

Если энергия настолько велика, что начинают заполняться дырочные  $p$ -подзоны, тогда снова получаем возможность произвести разложение по степеням  $1/r$ .

При достаточно больших  $r > 6$  условие сверхпроводимости начинает выполняться только для наивысшей  $p$ -подзоны. По этой причине все соотношения (15)–(16), справедливые для отрицательных и больших по абсолютной величине  $|r|$ , оказываются справедливыми и для больших положительных  $r$ . При  $h_d = 1$  сверхпроводимость начинается при условии  $K_p = 1/2$ . Иными словами, при  $h_d = 1$  сверхпроводимость существует при условии  $h_p \geq 2/3$ .

Этот же результат справедлив и в области  $1 < h_d < 2$ , так что фазовая кривая проходит через три точки, каждая из которых находится на “высоте”  $h_p = 2/3$  для трех целочисленных значений  $h_d = 0$ ,  $h_d = 1$  и  $h_d = 2$ .

Симметричной точке  $r = 0$ ,  $E = 0$  отвечает половинное заполнение  $K_p = K_d = 1/2$ . В этой точке

$$\begin{aligned} \text{при } (0 < n_p < 1, 0 < n_d < 1), \quad n_{po} &= \frac{2}{3}, \quad n_{do} = \frac{2}{3}; \\ \text{при } (0 < n_p < 1, 1 < n_d < 2), \quad n_{po} &= \frac{2}{3}, \quad n_{do} = \frac{4}{3}. \end{aligned} \quad (18)$$

Для качественного рассмотрения достаточно предположить, что концевые множители  $f_{p,d}$  имеют одинаковый порядок величины. Иными словами, мы предположим, что величина  $v$  имеет фиксированное значение, а множители  $f_{p,d}$  из уравнения (14) выпадают.

Положив, для определенности, в уравнениях (11)–(14)  $v = 2$ , получаем фазовую диаграмму в  $(E, r)$ -переменных, см. рис.1.

Важной особенностью фазовых диаграмм является наличие четырехкритической точки, образованной на пересечении двух граничных кривых сверхпроводящей и полупроводниковой (нормальной) фаз. Для того чтобы получить координаты этих точек, достаточно потребовать независимого обращения в нуль правой и левой сторон условия возникновения сверхпроводящего состояния  $\Lambda = 0$  (см. (12)):

$$R_p(E, r, v) = 0, \quad R_d(E, r, v) = 0.$$

$$\text{Или } r = \pm \left( -\frac{1}{v} + \frac{v^2}{2} \right), \quad E = \pm \frac{1}{2} \left( \frac{1}{v} + \frac{v^2}{2} \right). \quad (19)$$

Координаты этих точек совпадают с координатами точек закрытия гибридационных щелей  $E_{A_0}, E_A^-$  и  $E_{B_0}, E_B^+$ .

Таким образом, можно утверждать, что данные точки являются шестикритическими, поскольку при движении вокруг каждой из этих точек мы последовательно пересекаем границы сверхпроводящей и нормальной металлической, нормальной металлической и нормальной полупроводниковой, нормальной полупроводниковой и сверхпроводящей фаз.

Рассмотрим поведение фазовой диаграммы для целочисленных значений  $h_p$ . В области  $0 < h_d < 1$  ситуация весьма проста. При малых  $h_p$  сверхпроводимость отсутствует, а при  $h_p \leq 1$  сверхпроводимость существует для всех  $0 < h_d < 1$ .

В области  $1 < h_d < 2$  ситуация оказывается обратной. (см. рис.2). При малых  $h_p$  сверхпроводимость при всех  $1 < h_d < 2$  присутствует, а при  $h_p \leq 1$  для всех  $0 < h_d < 1$  сверхпроводимость отсутствует.

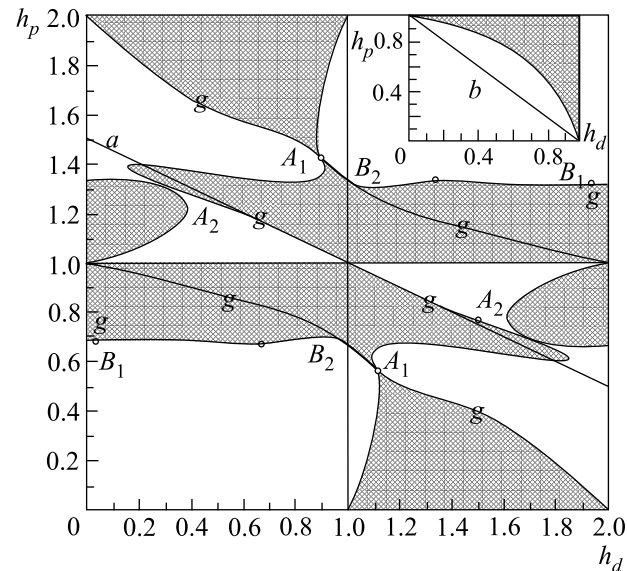


Рис.2. Фазовая диаграмма соединения  $\text{AgO}_2$  при  $T = 0$  и  $t_{pd} = 2t_p$ ;  $a$  – линия электронейтральности  $2n_p + n_d = 3$ , на вставке  $b$  – линия электронейтральности  $n_p + n_d = 1$

Окончательный вид фазовой диаграммы изображен на рис.2. Линия электронейтральности  $\text{AgO}$  нигде не пересекает область куперовской неустойчивости (см. прямую  $b$  на вставке к рис.2). Линия электронейтральности  $\text{AgO}_2$  проходит вблизи энергетического края верхней гибридационной подзоны. В этой области плотность состояний имеет корневую особенность, так что именно здесь можно обнаружить максимально возможную температуру сверхпроводящего перехода. Формально на этой границе правая сто-

рона константы БКШ обращается в бесконечность, что фактически означает переход к степенной зависимости температуры сверхпроводящего перехода от значения амплитуды рассеяния, вычисленной на поверхности Ферми.

Необходимо также заметить, что при перемещении к четырехкритической точке  $A_2$  оба коэффициента  $R_p$  и  $R_d$  стремятся к нулю, так что в самой точке  $A_2$  безразмерная константа БКШ остается конечной.

- 
1. D. Djurek, Z. Medunic, A. Tonejc, and M. Paljevic, (Croatia, Zagreb), preprint I,II.
  2. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
  3. V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
  4. R. O. Zaitsev, Phys. Lett. **A134**, 199 (1988).
  5. P. O. Зайцев, ФТТ **30**, 1631 (1988).
  6. P. O. Зайцев, Письма в ЖЭТФ **73**, 373 (2001).