

ЭФФЕКТ ЯНА–ТЕЛЛЕРА В МОЛЕКУЛАХ C_{60} , КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ЛЕГИРОВАННОГО ФУЛЛЕРИТА

В.М.Локтев, Э.А.Пашицкий¹⁾

*Институт теоретической физики АН Украины
2522143, Киев*

*¹⁾Институт физики АН Украины
252028, Киев*

Поступила в редакцию 19 марта 1992 г.

Показано, что "высокотемпературная" сверхпроводимость твердого фуллерена (фуллерита), легированного атомами щелочных металлов, может быть обусловлена динамическим снятием вырождения зон и виртуальными межзонными (междолинными) переходами электронов под действием деформационных колебаний высокосимметричных молекул C_{60} (бакиболов), обладающих эффектом Яна–Теллера. Этим объясняется, в частности, отсутствие сверхпроводимости в кристаллах на основе гиперфуллеренов C_n с $n \geq 70$, которые не проявляют ян-теллеровских свойств в силу более низкой симметрии.

1. Недавнее сенсационное открытие сверхпроводимости с относительно высокими критическими температурами $T_c \approx (20 \div 40)$ К в кристаллической фазе фуллерена C_{60} -фуллерите, легированном атомами щелочных металлов К, Rb, Cs ^{1,2} (см. также обзор ³), поставило вопрос о природе этого явления и его связи с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в металлооксидных соединениях (МОС), как содержащих медь (LaBaCuO ⁴, YBaCuO ⁵ и др.), так и безмедных (BaKBiO ⁶).

Чрезвычайно богатый колебательный спектр молекул C_{60} и, соответственно, фононный спектр фуллерита, простирающийся вплоть до частот $\omega \approx 2 \cdot 10^3$ см⁻¹ ⁷, а также эффекты повышения T_c по мере увеличения радиуса допирующих атомов ⁸ и понижения T_c с ростом давления ⁹, которые могут быть связаны с соответствующим изменением плотности состояний (ПС) в зоне проводимости в результате уменьшения (увеличения) степени перекрытия π -орбиталей соседних молекул (см. ³), указывают на то, что в основе сверхпроводимости легированного фуллерита A_xC_{60} (A - щелочной металл), по-видимому, лежит куперовское спаривание электронов проводимости за счет электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ), то есть стандартный механизм БКШ ¹⁰. При этом, однако, остается неясным, почему сверхпроводимость отсутствует (или, во всяком случае, сильно подавлена) в кристаллах A_xC_{70} ¹¹, фононный спектр которых еще богаче²⁾.

В настоящей статье высказывается предположение, что возможной причиной "высокотемпературной" сверхпроводимости систем A_xC_{60} может быть эффект Яна–Теллера, характерный именно для высокосимметричных молекул C_{60} в зарядовых ("ионных") состояниях ¹⁵ и сопровождающийся спонтанной деформацией бакиболов. При этом в кристаллах стехиометрического состава A_3C_{60} происходит динамическое снятие вырождения электронных зонных состояний в процессе взаимодействия молекул с допированными электронами, что и приводит, наряду с многодолинностью зонного спектра, к существенному возрастанию констант ЭФВ и повышению T_c .

²⁾Это относится и к другим предложенным механизмам сверхпроводимости фуллеритов на основе ЭФВ с акустическими фононами ¹² или с оптическими колебаниями ^{13,14}, в которых не отражена "индивидуальность" фуллерена C_{60} , способствующая сверхпроводимости.

2. В кристаллах A_3C_{60} , обладающих ГЦК решеткой, трехкратное вырождение молекулярного t_{1u} -уровня, из которого строятся состояния зоны проводимости, частично снимается благодаря перекрытию π -орбиталей соседних молекул. Гамильтониан, описывающий в приближении сильной связи структуру пустой зоны проводимости (p -зоны) с одним лишним электроном, имеет вид:

$$\mathcal{H}_t = \epsilon \sum_{n,\nu,\sigma} a_{n\nu\sigma}^+ a_{n\nu\sigma} + \sum_{n,n'} \sum_{\nu,\nu',\sigma} \tilde{t}_{nn'}^{\nu\nu'} a_{n\nu\sigma}^+ a_{n'\nu'\sigma}, \quad (1)$$

где $\epsilon = E(t_{1u}) - E(h_u)$ - энергия внутримолекулярного электронного перехода из "основного" h_u -состояния в первое возбужденное t_{1u} -состояние молекулы C_{60} , $a_{n\nu\sigma}^+$ ($a_{n\nu\sigma}$) - оператор рождения (уничтожения) электрона со спином σ на n -ом узле в состоянии ν из t_{1u} -триплета, $\tilde{t}_{nn'}^{\nu\nu'}$ - интеграл перекрытия различных орбиталей молекул в соседних узлах n и n' . В общем случае процедура диагонализации гамильтониана (1) в \vec{k} -представлении весьма громоздка, но для направлений \vec{k} вдоль диагоналей зоны Бриллюэна (ЗБ) зонный спектр ГЦК кристалла упрощается и имеет вид:³⁾

$$\epsilon_{1,2}(\vec{k}) = \epsilon - tz\gamma(\vec{k}); \quad \epsilon_3(\vec{k}) = \epsilon + 2tz\gamma(\vec{k}), \quad (2)$$

где $t \equiv \tilde{t}_{nn'}^{\nu\nu'}$ при $\nu = \nu'$, z - число ближайших соседей, а $\gamma(\vec{k})$ - структурный фактор решетки. При $t > 0$ минимумы (долины) с высокой ПС, расположенные на диагоналях ЗБ в L -точках, сохраняют частичное (двукратное) вырождение, что согласуется с численными расчетами¹⁶.

Взаимодействие избыточного электрона с колебаниями, отвечающими ян-теллеровской деформации заряженных молекул C_{60} , в узельном представлении описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{\nu,\nu'} \sum_{n,\sigma} \chi_{\nu\nu'} a_{n\nu\sigma}^+ a_{n\nu'\sigma} u_n^{\nu\nu'}, \quad (3)$$

где $\chi_{\nu\nu'}$ - матричные элементы взаимодействия, $u_n^{\nu\nu'}$ - операторы нормальных внутримолекулярных колебаний, которые смешивают различные состояния t_{1u} -мультиплета, а в кристалле A_xC_{60} расщепляют зону проводимости и индуцируют межзонные переходы. Симметричный анализ однозначно показывает, что к колебаниям ян-теллеровского типа относятся внутримолекулярные колебания C_{60} с h_g -симметрией^{3,15}, которые согласно экспериментальным данным⁷, испытывают наибольшие (как по положению, так и по интенсивности линий в спектре рассеянных нейтронов) изменения при переходе от диэлектрического кристалла C_{60} к металлу A_xC_{60} .

3. Эффективный гамильтониан многозонного металла с перекрывающимися на уровне Ферми (УФ) зонами, исходя из (1) и (3), может быть представлен в виде^{17,18}:

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{\vec{k},\sigma i} [\epsilon_i(\vec{k}) - \mu] a_{\vec{k}\sigma i}^+ a_{\vec{k}\sigma i} + \sum_{i,j,l,m} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{\vec{q},\sigma',\sigma''} W_{ij,lm}(\vec{q}) a_{\vec{k}+\vec{q},\sigma i}^+ a_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma' j} a_{\vec{k}'\sigma'' m} a_{\vec{k}\sigma l}, \quad (4)$$

где μ - химический потенциал, определяющий положение УФ, $a_{\vec{k}\sigma i}^+$ ($a_{\vec{k}\sigma i}$) - оператор рождения (уничтожения) электрона с квазиимпульсом \vec{k} и спином

³⁾Заметим, что в системе A_3C_{60} заполнены все междоузлия, поэтому симметрия решетки и ЗБ не нарушена.

σ в i -зоне, а $W_{ij,lm}$ - матричные элементы внутри- и межзонного взаимодействия, включающие ЭФВ и электронно-колебательное взаимодействие (3) во втором порядке теории возмущений, а также экранированное кулоновское отталкивание.

Если УФ пересекает двукратно вырожденную зону (см. (2)), вырождение которой снимается благодаря ЭФВ с константой $\chi_{\nu\nu'}$ при $\nu \neq \nu'$ (см. (3)), то с помощью уравнений Горькова для нормальной и аномальной функций Грина G_{ij} и F_{ij} в двухзонном сверхпроводнике (см. ^{17,18}) при учете только внутризонного спаривания носителей⁴) в приближении слабой связи получаем систему уравнений для параметров порядка Δ_1 и Δ_2 в динамически расщепленных зонах при $T \rightarrow T_c$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1(1 - \Lambda_1 L) - \Delta_2 \bar{\Lambda}_{12} L &= 0 \\ \Delta_2(1 - \Lambda_2 L) - \Delta_1 \bar{\Lambda}_{12} L &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

Здесь

$$\Lambda_i = \lambda_i + \Lambda_{12}; \quad \bar{\Lambda}_{12} = \Lambda_{12} + \bar{\lambda}_{12}; \quad \Lambda_{12} = 2\bar{\lambda}_{12}^2(1 - \lambda_{12} - \bar{\lambda}_{12})^{-1}, \quad (6)$$

где $\lambda_i \sim W_{ii,ii}$ - внутризонные константы связи ($i = 1, 2$), $\lambda_{12} \sim W_{12,12}$ - константа прямого межзонного взаимодействия, $\bar{\lambda}_{12} \sim W_{12,11} = W_{11,12}$ и $\bar{\lambda}_{12} \sim W_{12,21} = W_{11,22}$ - константы, описывающие одно- и двухчастичные виртуальные межзонные переходы, $L = \ln(\bar{\omega}_{ph}/T_c)$ - куперовский логарифм, а $\bar{\omega}_{ph}$ - средняя частота фононного спектра. Из (5) получаем (см¹⁸):

$$T_c = \bar{\omega}_{ph} e^{-1/\bar{\Lambda}}; \quad \bar{\Lambda} = \max \left\{ \frac{2(\Lambda_1 \Lambda_2 - \bar{\Lambda}_{12}^2)}{\Lambda_1 + \Lambda_2 \pm \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + 4\bar{\Lambda}_{12}^2}} \right\}. \quad (7)$$

В частности, при $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx \lambda > 0$ и $\Lambda_{12} > 0$ эффективная константа связи, согласно (6) и (7), определяется выражением

$$\bar{\Lambda} \approx \lambda + \bar{\lambda}_{12} + 4\bar{\lambda}_{12}^2(1 - \lambda_{12} - \bar{\lambda}_{12})^{-1}, \quad (8)$$

и может значительно превышать константу ЭФВ в однозонном сверхпроводнике $\lambda = N(0)W$, где $N(0)$ - одночастичная ПС на УФ. Вполне вероятно, что именно по этой причине в A_3C_{60} в результате расщепления зоны проводимости (под действием деформационных колебаний молекул C_{60}) и виртуальных межзонных переходов возникает сверхпроводимость с достаточно высокими $T_c > 20$ К⁵). Заметим, что при $x \neq 3$ беспорядок, вносимый допирующей примесью, смешивает зонные состояния с разной симметрией и тем самым снижает эффективность ян-теллеровского механизма сверхпроводимости, чем может объясняться резкий максимум T_c при стехиометрическом составе ($x = 3$) легированных фуллеритов A_xC_{60} .

4. Повышению T_c способствует также многодолинность зонного спектра кристаллов A_3C_{60} , в ЗБ которых, согласно расчетам¹⁶, содержится шесть наиболее глубоких невырожденных долин в X -точках и восемь эквивалентных вырожденных долин с высокой ПС в L -точках. В этом случае, согласно

⁴) Можно думать, что при динамическом механизме снятия вырождения зон когерентное межзонное куперовское спаривание не успевает произойти, в отличие от стационарной модели многозонного сверхпроводника^{19,20} с многосвязной поверхностью Ферми (ПФ).

⁵) Если константы $\bar{\lambda}_{12} \sim \bar{\lambda}_{12}^2 \sim \chi_{\nu\nu'}^2$ (при $\nu \neq \nu'$) гораздо больше, чем λ , то в качестве предэкспоненциального множителя в (7) следует подставлять частоту "мягкой" ян-теллеровской моды ω_0 , которая может быть существенно меньше $\bar{\omega}_{ph}$. При этом возможен сильный ангармонизм внутримолекулярного колебания, проявляющийся, например, в аномалиях изотопического эффекта^{21,22}.

17, при учете многосвязности ПФ и междолинного куперовского спаривания вместо константы λ в (8) следует подставлять величину

$$\tilde{\lambda} = \lambda + (l-1)[2\bar{\kappa} + (l-1)\tilde{\kappa}], \quad (9)$$

где $l=8$ или 6, а $\bar{\kappa}$ и $\tilde{\kappa}$ - константы одно- и двухчастичных междолинных переходов.⁶⁾ В то же время кристаллы, состоящие из гигантских фуллеренов C_n с $n \geq 70$, являются анизотропными, и число эквивалентных долин в их ЗБ должно быть меньше, чем в ЗБ изотропного кубического кристалла A_3C_{60} .

Кроме того, из-за более низкой исходной симметрии молекул C_n ($n \geq 70$) вырождение актуальных электронных термов и, следовательно, эффект Яна-Теллера в них отсутствуют. В связи с этим весьма вероятно, что в A_xC_{70} в процессе легирования УФ пересекает только одну невырожденную зону (долину). Тогда T_c определяется обычной формулой БКШ: $T_c = \bar{\omega}_{ph} e^{-1/\tilde{\lambda}}$, откуда следует, что при $\lambda \ll \tilde{\lambda}$, $\tilde{\lambda}$ (см. (8) и (9)) в системах, содержащих гиперфуллерен C_{70} , должны наблюдаться гораздо более низкие T_c , чем в системах на основе C_{60} , либо вообще должна отсутствовать сверхпроводимость, что согласуется с упоминавшимися выше экспериментальными данными¹¹.

В заключение отметим, что в кубическом кристалле $BaBiO_3$ со структурой перовскита, легированном атомами К⁶, повышению T_c , возможно, также способствует псевдоэффект Яна-Теллера в симметричных кислородных октаэдрах, тогда как в слоистых купратных МОС с нарушенной перовскитной симметрией природа ВТСП может быть иной (см., например,²⁵), что, однако, не исключает важной роли ЭФВ как основы ВТСП.

1. A.F.Hebbard et al., Nature **350**, 600 (1991).
2. M.J.Rosseinsky et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 2830 (1991).
3. В.М.Локтев, ФНТ **18**, N3 (1992).
4. J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
5. M.K.Wu et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 405 (1987).
6. D.G.Hinks et al., Nature **335**, 419 (1988).
7. K.Prassides et al., Ibid. **354**, 462 (1991).
8. R.M.Fleming et al., Ibid. **352**, 701, 787 (1991).
9. C.J.Duclos et al., Ibid **351**, 380 (1991).
10. I.I.Mazin et al., Preprint MPI-Stuttgart, 1991; Phys. Rev. B, in press.
11. A.A.Zakhidov et al., Proc 5th Intern. Conf on Unconventional Photoactive Solids. Japan, Okazaki, 1991, p.709.
12. А.С.Давыдов, Препринт ИТФ-91-90Е, Киев, 1991.
13. F.C.Zhang, M.Ogata and T.M.Rice, Preprint ETH-TH-91-20, Cincinnati Univ., 1991.
14. С.М.Варма, J.Zaanen and K.Raghavachari, Science, **254**, 989 (1991).
15. П.И.Голод, В.М.Локтев, Препринт ИТФ-91-97Е, Киев, 1991.
16. S.Saito and A.Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991).
17. Э.А.Пашицкий, А.С.Шпигель, Укр.физ.ж. **23**, 669 (1978).
18. Э.А.Пашицкий, Укр.физ.ж. **35**, 1411 (1990).
19. В.А.Москаленко, ФММ **8**, 503 (1959).
20. H.Suhl, В.Т.Маттиас and L.B.Walker, Phys. Rev. Lett **3**, 552 (1959).
21. A.P.Ramirez et al., Ibid. **68**, 1058 (1992).
22. T.W.Ebbesen et al., Nature **355**, 620 (1992).
23. M.L.Cohen, Rev. Mod. Phys. **36**, 240 (1964); Phys. Rev. **134**, A511 (1964).
24. P.W.Anderson, Phys. Chem. Sol. **11**, 26 (1959).
25. Э.А.Пашицкий, СФХТ **3**, 2669 (1990); Письма в ЖЭТФ **55**, 6 (1992).

⁶⁾Без учета междолинного спаривания электронов вместо (9) получаем $\tilde{\lambda}' = \lambda + (l-1)\bar{\kappa}$ (см. 23). Заметим, что при $z \neq 3$ упругое рассеяние электронов на неупорядоченных примесных атомах перемешивает состояния из разных долин, и эффект усиления ЭФВ за счет виртуальных междолинных переходов подавляется (аналог "грязного" сверхпроводника²⁴).