

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ ТИПА K_xC_{60} НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ХАББАРДА С ОТТАЛКИВАНИЕМ

Р.О.Зайцев

Российский научный центр "Курчатовский институт"

123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 декабря 1992 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.

Эксперименты по удельному сопротивлению соединения K_3C_{60} , обнаружившие квадратичную температурную зависимость¹, указывают на слабость электрон-фононного взаимодействия. Характерное значение энергии, определяющее температуру сверхпроводящего перехода по формуле БКШ для соединений A_3C_{60} , оказывается того же порядка 0,2эВ, что и полуширина зоны проводимости, полученная в атомных расчетах^{2,3}. Эти факты указывают на определяющую роль электрон-электронного взаимодействия, которое оказывается на порядок больше ширины заполняющейся t_{1u} -оболочки C_{60} . При этом число электронов на $4s$ -оболочке калия (n_s) связано с числом электронов в t_{1u} -оболочке C_{60} (n_t) через соотношение электронейтральности.

$$\text{Для } K_xC_{60} \text{ --- } -n_t + xn_s = x. \quad (1)$$

Согласно³ энергия $4s$ -состояний превышает энергию t -состояний, поэтому будем считать, что величина $n_s < 1$ и рассмотрим заполнение t -оболочки с учетом ее трехкратного вырождения и энергией Хаббарда значительно превышающей энергию Ферми. Для простоты будем считать эту энергию бесконечной по сравнению с интегралами перескока $t^{ik}(r)$, $t^{(i)}(r)$, $\tau(r)$, через которые выражается гамильтониан:

$$H = \sum_{r,r'\sigma} \hat{p}_{ir\sigma}^+ p_{jr'\sigma} t_{(r-r')}^{ij} + \sum_{i,r,r'\sigma} [t_{(r-r')}^{(i)} \hat{a}_{r\sigma}^+ \hat{p}_{ir'\sigma} + \text{h.c.}] + \sum_{r,r'\sigma} \hat{a}_{r\sigma}^+ \hat{a}_{r'\sigma} \tau(r-r') + \epsilon_t \sum_{r,\sigma} \hat{p}_{ir\sigma}^+ \hat{p}_{ir\sigma} + \epsilon_s \sum_{r\sigma} \hat{a}_{r\sigma}^+ \hat{a}_{r\sigma}. \quad (2)$$

Здесь i, j - векторные индексы, отвечающие t_{1u} -состояниям, ϵ_t и ϵ_s - энергии одночастичных t - и $4s$ -состояний. Операторы рождения и уничтожения выразим через X -операторы перехода между n - и $(n \pm 1)$ -частичными состояниями:

$$\hat{a}_{r\sigma}^+ = X_r^{\sigma,0}; \quad \hat{a}_{r\sigma} = X_r^{0,\sigma}; \quad \hat{p}_{ir\sigma}^+ = \sum_{\beta} \hat{X}_r^{\beta} b_i^{\beta}; \quad \hat{p}_{ir\sigma} = \sum_{\alpha} \hat{X}_r^{\alpha} b_i^{\alpha}, \quad (3)$$

где b_i^{α} - генеалогические коэффициенты, отвечающие заданному α -переходу.

Если средние числа n_s и n_t электронов не превышают единицу, тогда достаточно учесть переходы между пустым и восемью возможными одночастичными состояниями. Если $1 < n_t < 2$, тогда рассмотрим переходы между шестью одночастичными и девятью ${}^3A_{2^s}$ -состояниями, каждое из которых имеет $S = 1$ и энергию ϵ_2 . Для $2 < n_t < 3$ необходимо рассмотреть переходы между двухчастичными и четырьмя трехчастичными состояниями ${}^4A_{2^s}$, которые имеют максимально возможный спин $S = 3/2$ и энергию ϵ_3 .

В нулевом приближении самосогласованного поля "Хаббард-1" ⁴ обратная функция Грина выражается через так называемые концевые множители f_s и f_t , равные среднему от антикоммутатора из двух сопряженных операторов Хаббарда ⁵ $\langle \{X_r^\alpha X_r^{-\alpha}\} \rangle$.

$$G_\omega^{-1}(p) = \begin{matrix} s \\ \alpha \end{matrix} \left(\begin{array}{cc} \Omega_s - f_s \tau(p); & -f_s t_{(p)}^{(i)} b_i^\beta \\ -f_t^{(k)} t_{(p)}^{(j)} b_j^\alpha; & \delta_{\alpha\beta} \Omega_t^{(k)} - f_t^{(k)} b_j^\alpha t_{(p)}^{(j)} b_i^\beta \end{array} \right). \quad (4)$$

Диагональные матричные элементы определяются через энергии одночастичных возбуждений ϵ_s и ϵ_t , а также через энергию наинизших частичных k -состояний ϵ_k

$$\Omega_s = i\omega_n - \epsilon_s, \quad \Omega_t^{(k)} = i\omega_n - \epsilon_t^{(k)}, \quad \epsilon_t^{(-1)} = 0, \quad (5)$$

где $\epsilon_t^{(k)} = \epsilon_{k+1} - \epsilon_t^{(k-1)}$, $k = 0, 1, \dots, 5$, $\omega_n = (2n + 1)\pi T$. Для бесконечной энергии Хаббарда концевые множители $f_t^{(k)}$ линейно зависят от n_t . На краях каждого интервала $k < n_t^{(k)} < 1 + k$ они равны обратной кратности вырождения наинизшего k или частичного $k + 1$ -состояния:

$$\begin{aligned} f_s^{(0)} &= 1 - \frac{n_s}{2}, \quad 0 < n_s < 1; \quad f_t^{(0)} = 1 - \frac{5}{6}n_t, \quad 0 < n_t < 1; \\ f_t^{(1)} &= \frac{4 - n_t}{18}, \quad 1 < n_t < 2; \quad f_t^{(2)} = \frac{5n_t - 6}{36}, \quad 2 < n_t < 3. \end{aligned} \quad (6)$$

Остальные коэффициенты находим с помощью преобразования частичной симметрии $n_t \rightarrow 2 - n_s$; $n_t \rightarrow 6 - n_t$; $k \rightarrow 5 - k$.

Установим связь между величиной химпотенциала $\mu = -(\epsilon_s + \epsilon_t^{(k)})/2$, температурой и средними числами электронов на ячейку

$$n_s = T \sum_{\omega, p, \sigma} f_s G_{\omega(p)}^{ss} e^{i\omega\delta}; \quad n_t = T \sum_{\omega, p, j, \sigma} f_t b_j^\alpha G_{\omega(p)}^{\alpha\beta} b_j^\beta e^{i\omega\delta}. \quad (7)$$

Производя вычисления для каждого целочисленного интервала $k < n_t^{(k)} < 1 + k$ и $n_s < 1$, получаем $n_s = 2f_s \sum_{\nu, p} a_p^{(\nu)} n_F(\xi_p^{(\nu)})$,

$$n_t = k + g_{1+k} f_t^{(k)} \sum_{\nu, p} a_{jp}^{(\nu)} n_F(\xi_p^{(\nu)}). \quad (8)$$

Здесь $n_F(\epsilon)$ – функция Ферми, g_k – кратность вырождения k -частичных t -состояний

$$g_0 = g_6 = 1; \quad g_1 = g_5 = 6; \quad g_2 = g_4 = 9; \quad g_3 = 4. \quad (9)$$

Четыре ветви энергетического спектра $\xi_p^{(\nu)}$ являются собственными значениями следующей матрицы (4×4)

$$(i) \begin{pmatrix} 0 & (j) \\ E - \epsilon_s^0 - f_s \tau(p) & -f_s t_{(p)}^{(j)} \\ -\bar{f}_t^{(k)} t_{(p)}^{(i)}; & E - \epsilon_t^{(k)} - \bar{f}_t^{(k)} t_{(p)}^{ij} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

В отличие от (4), эта матрица выражена через усредненные концевые множители, пропорциональные сумме квадратов генеалогических коэффициентов b_k^2 : $\bar{f}_t^{(k)} = b_k^2 f_t^{(k)}$,

$$b_0^2 = b_5^2 = 1; \quad b_1^2 = b_4^2 = 3; \quad b_2^2 = b_3^2 = 2. \quad (11)$$

Нормальные координаты $a_{sp}^{(\nu)}$ и $a_{jp}^{(\nu)}$ зависят от энергии возбуждений $\tau_k = \epsilon_s - \epsilon_t^{(k)}$, но не от химпотенциала, который определим через условие электро-нейтральности(1).

Взаимодействие s - и t -возбуждений при бесконечной энергии Хаббарда проявляется в рассеянии и сильной зависимости амплитуды рассеяния от положения уровня Ферми. Куперовскую неустойчивость находим из условия появления особенности двухчастичной функции Грина. В лестничном приближении задача сводится к нахождению условий возникновения ненулевых решений однородной системы уравнений ⁶

$$\Gamma_{\alpha\beta} = T \sum_{\omega, p} g_{\alpha\bar{\alpha};\beta\bar{\beta}}(p) G_{\omega(p)}^{\beta\gamma} G_{-\omega(-p)}^{\bar{\beta}\bar{\gamma}} \Gamma_{\gamma\bar{\gamma}}. \quad (12)$$

Индексы α и $\bar{\alpha}$ отличают переходы с противоположным знаком изменения проекции спина. Компоненты функции Грина $G_{\omega}^{\alpha\beta}(p)$ находим через обратную матрицу (4). Согласно Дайсону ⁷ амплитуда рассеяния $g_{\alpha\bar{\alpha};\beta\bar{\beta}}$ определяется двойными перестановочными соотношениями $\{X_r^\alpha [X_r^{\bar{\alpha}} H]\}$ и в конечном счете выражается через структурные константы $N_{\alpha,\beta}^{(\pm)}$ соответствующей супералгебры ⁸

$$[X_r^\alpha, X_{r'}^\beta]_{\pm} = N_{\alpha,\beta}^{(\pm)} X_r^{\alpha+\beta} \delta_{r,r'}; \quad (13)$$

$$\hat{H} = \sum_{r,r'} \{X_r^{\alpha} t_{(r,r')}^{\alpha\beta} X_{r'}^{\beta} + X_r^{\bar{\alpha}} t_{(r,r')}^{\bar{\alpha}\bar{\beta}} X_{r'}^{\bar{\beta}}\}; \quad (14)$$

$$[\bar{X}_r^{\alpha} H] = \sum_{r,r'} [N_{\alpha,\nu}^{(+)} X_r^{\alpha+\nu} t_{(r,r')}^{\nu;\beta} X_{r'}^{\beta} + (\nu \rightarrow \bar{\nu}; \beta \rightarrow \bar{\beta})] \quad (15)$$

В конечном счете, в используемом ниже борновском приближении и в системе центра инерции, имеем следующее:

$$g_{\alpha\bar{\alpha};\beta\bar{\beta}}(p) = N_{\alpha,\bar{\beta}-\bar{\alpha}-\alpha}^{(+)} N_{\bar{\alpha},\bar{\beta}-\bar{\alpha}}^{(-)} t_{(p)}^{\bar{\beta}-\bar{\alpha}-\alpha,\beta} + N_{\bar{\alpha},\beta-\alpha-\bar{\alpha}}^{(+)} N_{\alpha,\beta-\alpha}^{(-)} t_{(-p)}^{\beta-\alpha-\bar{\alpha},\bar{\beta}}. \quad (16)$$

В нашем случае $t_{(p)}^{\alpha\beta} = \sum_r b_k^{\alpha} t_{(r)}^{kj} b_j^{\beta} e^{ipr}$, так что всевозможные компоненты $\Gamma_{\alpha\bar{\alpha}}$ отличаются только множителями $b_k^{\alpha} b_j^{\bar{\alpha}}$. По этой причине результаты могут быть выражены через нормальные координаты и энергии возбуждений, определяемые матрицей (10). С логарифмической точностью температуры сверхпроводящего перехода T_c может быть представлена в форме БКШ: $T_c \sim \exp(-1/2\lambda_k)$, где

$$\lambda_k = -\frac{\epsilon_s}{f_s} \sum_{p,\nu} (a_{0p}^{(\nu)})^2 \delta(\xi_p^{(\nu)}) - \frac{\gamma_k \epsilon_t^{(k)}}{b_k^2 f_t^{(k)}} \sum_{j p \nu} (a_{jp}^{(\nu)})^2 \delta(\xi_p^{(\nu)}). \quad (17)$$

Суммарные амплитуды γ_k находим для каждого целочисленного интервала

$$\gamma_0 = -\gamma_5 = 1; \quad \gamma_1 = -\gamma_4 = \frac{1}{2}; \quad \gamma_2 = -\gamma_3 = \frac{2}{3}. \quad (18)$$

Сверхпроводимость существует при условии $\lambda_k > 0$. Соотношение $\gamma_{5-k} = -\gamma_k$ обуславливает существенную асимметрию относительно заполнения нижней ($n_t < 3$) и верхней ($3 < n_t < 6$) t_{1u} -подзоны. Условие $\lambda_k(\epsilon_s, \epsilon_t^{(k)}) = 0$ через уравнение состояния (8) определяет границу сверхпроводящей и нормальной фазы в переменных n_s, n_t и при $T = 0$. При заполнении нижней половины t -подзоны ($k \leq 2, \gamma_k > 0$) условие $\lambda > 0$ выполняется для конечного интервала $k < n_{c1} < n_t^{(k)} < n_{c2} < 1 + k$, внутри которого имеем отрицательную амплитуду $(t-t)$ -рассеяния. Сверхпроводимость отсутствует при малом числе электронных t -возбуждений, когда $k \leq n_t^{(k)} < n_{c1}^{(k)}$. Второй достаточно узкий интервал, где отсутствует сверхпроводимость, существует для малых n_s ($\epsilon_s > 0$) и соответствует $n_{c2}^{(k)} < n_t^{(k)} < 1 + k$. Здесь вклад амплитуды рассеяния t -возбуждений компенсируется малой плотностью состояний на краю энергетической зоны, характерной для кубических кристаллов. С повышением концентрации s -электронов возрастает вклад положительной амплитуды $(s-s)$ -рассеяния, что приводит к уменьшению сверхпроводящей области. При этом меньшая критическая концентрация n_{c1} возрастает, а большая n_{c2} убывает в той области концентраций n_s , где амплитуда $(s-s)$ -рассеяния положительна и происходит заполнение нижней половины s -зоны.

В верхней половине t -зоны, для которой $3 < n_t < 6$ и все $\gamma_k < 0$, при малых n_s сверхпроводимость может существовать только для $\epsilon_t^{(k)} > 0$. При $\epsilon_s > 0$ сверхпроводимость исчезает в области $k < n_t^{(k)} < n_{c1}$ за счет малой плотности состояний на нижнем краю энергетической зоны. Сверхпроводимость отсутствует и для $n_{c2} < n_t^{(k)} < 1 + k$ по причине малого числа t -дырочных и s -электронных возбуждений, когда $\epsilon_t^{(k)} < 0, \gamma_k < 0, \epsilon_s > 0$. С повышением концентрации n_s меньшая критическая концентрация возрастает, а большая убывает, до тех пор пока $\epsilon_s > 0$.

В предельном случае $n_s = 0$ имеем полную симметрию относительно преобразования $n_t \rightarrow 6 - n_t$. Все критические значения определяются через сумму $S_k = \sum_{\nu, p} b_p^{(\nu)} \theta(-\epsilon_{ip}^{(\nu)})$, которая определяется нормальными координатами и энергиями возбуждений t -электронов при $\epsilon_t = 0$ и $\epsilon_s \rightarrow \infty$.

$$n_c^{(k)} = k + g_{1+k} f_{tc}^{(k)} S_k. \quad (19)$$

Фазовая диаграмма симметрична относительно полного частично-дырочного преобразования $n_s \rightarrow 2 - n_s, n_t \rightarrow 6 - n_t$, так что для $n_s > 1$ фазовая диаграмма может быть получена отражением в точке $n_t = 3, n_s = 1$.

При малом числе t -электронов сверхпроводимость могла бы существовать за счет изменения знака амплитуды $(s-s)$ -рассеяния $1 > n_s > 2/3$. Однако с повышением концентрации n_t сверхпроводимость в этой области быстро исчезает по причине высокой кратности вырождения t -состояний (см. (9)).

Наибольший интерес представляют величины n_s и n_t , лежащие на линиях электронейтральности для соединений K_3C_{60} , K_4C_{60} и K_6C_{60} . При малых n_s линия $n_t + 3n_s = 3$ для K_3C_{60} целиком лежит в сверхпроводящей области. Согласно (1) для соединений K_4C_{60} и K_6C_{60} линии электронейтральности проходят в областях с малым числом дырочных возбуждений, где при $n_s \ll 1$ сверхпроводимость отсутствует.

Таким образом, в изучаемых соединениях, как и во всех ВТСП, весьма резкая зависимость T_c от концентрации допанта вполне объясняется существенной зависимостью амплитуды электрон-электронного рассеяния от положения уровня Ферми относительно середины зоны проводимости. Характерной энергетической величиной, определяющей T_c , является один из интегралов перескока, по порядку величины равный 10^3 К. Стоящая в экспоненте безразмерная константа $2\lambda_k$, определяемая соотношением (17), не превышает 0,5 и существенно зависит от числа s, t -электронов, рассеивающиеся с энергиями близкими к уровню Ферми. Все эти факты качественно согласуются с экспериментами на соединениях типа A_xC_{60} .

-
1. O.Klein, G.Grüner, S.M.Huang, et al. Phys. Rev. B, **46**, 11247 (1992).
 2. S.Saito and A.Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991).
 3. J.Guo, D.E.Ellis, D.J.Lam, Chem. Phys. Lett. **184**, 419 (1991).
 4. J.Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
 5. Р.О.Зайцев, ЖЭТФ **34**, 1100 (1976).
 6. Л.П.Горьков, ЖЭТФ **34**, 735 (1958).
 7. F.Dyson, Phys. Rev. **102**, 1217, 1230 (1956).
 8. R.O.Zaitsev, Phys. Lett. A **134**, 199 (1988).