

О возможности появления сверхпроводимости в соединении MgB₂

Р. О. Зайцев¹⁾

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

Поступила в редакцию 16 февраля 2001 г.

На основе представления о сильном взаимодействии и одной и той же элементарной ячейке установлена возможность существования куперовской неустойчивости в системе с перескоками между катионами и анионами непереходных элементов. Построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения в зависимости от степени заполнения (n_p) p^6 - и (n_s) s^2 -оболочек непереходных элементов.

PACS: 74.20.-z, 74.70.Ad, 74.25.Dw

Открытие сверхпроводимости MgB₂ при температурах до 40 К [1] указывает на наличие существенного вклада нефононного механизма сверхпроводимости. В изучаемом соединении среднее число s -электронов магния (n_s) связано со средним числом p -электронов бора с помощью соотношения электро-нейтральности:

$$2n_p + n_s = 4, \quad 0 < n_s < 2. \quad 1 < n_p < 2. \quad (1)$$

Таким образом, с учетом гексагональной симметрии элементарной ячейки MgB₂, нам предстоит рассмотреть заполнение четырехэлектронной $p_{x,y}$ -оболочки бора и двухэлектронной $3s^2$ -оболочки магния²⁾.

Энергии Хаббарда для магния и бора равны, соответственно, 6,88 и 8,43 эВ и являются наибольшими энергетическими параметрами. По этой причине ниже будет использована обобщенная модель Хаббарда с бесконечным отталкиванием как для s -, так и для p -электронов.

Треугольная решетка катионов магния расположена между слоями анионов бора, которые образуют решетку типа пчелиных сот (см.[2] и рис.1).

Для машинных вычислений удобно записать матричные элементы через действительные волновые функции. Так матрица переходов от a - к b -атомам бора имеет следующий вид:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \sum_k e^{+ip_k} \cos^2(\gamma_k); & \sum_k \cos(\gamma_k) \sin(\gamma_k) e^{+ip_k} \\ \sum_k \cos(\gamma_k) \sin(\gamma_k) e^{+ip_k}; & \sum_k \sin^2(\gamma_k) e^{+ip_k} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

¹⁾ e-mail: zaitsev@mbslab.kiae.ru

²⁾ Заполнение p_z -оболочки не рассматривается, поскольку расстояние между слоями бора равно 3,52 Å, – больше, чем между слоями углерода в графите (3,4 Å).

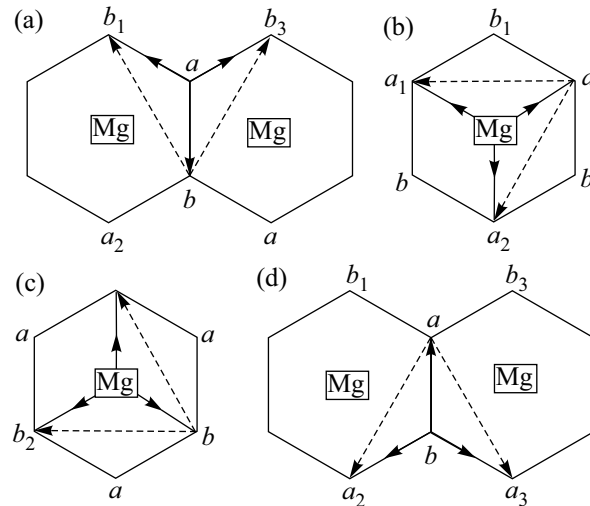


Рис.1. Фрагменты решетки типа AlB₂. Сплошные и пунктирные стрелки изображают направления переходов и векторы элементарных трансляций

Здесь введены обозначения характерные для плоской треугольной решетки:

$$p_0 = 0, \quad p_{\pm} = \pm \frac{p_x}{2} + \frac{\sqrt{3}p_y}{2}, \quad \gamma_0 = -\frac{\pi}{2}, \quad (3)$$

$$\gamma_+ = \frac{\pi}{6}, \quad \gamma_- = \frac{5\pi}{6}.$$

Матрица переходов от Mg к a -атомам бора имеет следующий вид:

$$\hat{\tau}_a(\mathbf{p}) = -t\nu(p_z)e^{-ip_+} \left(\sum_k \cos(\alpha_k) e^{+ip_k}; \sum_k \sin(\alpha_k) e^{+ip_k} \right), \quad (4)$$

где $\nu(p_z) = 1 - e^{ip_z}$, $\alpha_0 = -\pi/2$, $\alpha_+ = \pi/6$, $\alpha_- = 5\pi/6$. Аналогичным образом для переходов от Mg к b -атомам бора:

$$\hat{\tau}_b(\mathbf{p}) = \quad (5)$$

$$= -t\nu(p_z)e^{ip_-} \left(\sum_k \cos(\beta_k)e^{-ip_k}; \sum_k \sin(\beta_k)e^{-ip_k} \right),$$

где $\beta_0 = \pi/2$, $\beta_+ = -5\pi/6$, $\beta_- = -\pi/6$.

Подставляя в матрицы значения углов α, β, γ , получаем выражения для матриц через две независимых величины: $W_{\pm} = \exp(ip_+) \pm \exp(ip_-)$.

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} c^2W_+; & csW_- \\ csW_-; & 1 + s^2W_+ \end{pmatrix};$$

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} c^2W_+^*; & csW_-^* \\ csW_-^*; & 1 + s^2W_+^* \end{pmatrix}; \quad (6)$$

$$c = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad s = \frac{1}{2},$$

$$\hat{\tau}_a = -t\nu(p_z)e^{-ip_+} \begin{pmatrix} cW_-; & -1 + sW_+ \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\hat{\tau}_b = +t\nu(p_z)e^{ip_-} \begin{pmatrix} cW_-^*; & -1 + sW_+^* \end{pmatrix}.$$

В простейшем нульпетлевом приближении ("Хаббард I") матрица обратной функции Грина имеет следующий вид:

$$\hat{G}^{-1} = \begin{pmatrix} E_s; & -f_s\hat{\tau}_a; & -f_s\hat{\tau}_b \\ -g_p^2f_p\hat{\tau}_a^+; & E_p\hat{I}; & -g_p^2f_p\tau\hat{A} \\ -g_p^2f_p\hat{\tau}_b^+; & -g_p^2f_p\tau\hat{B}; & E_p\hat{I} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где $E_k = i\omega_n - \epsilon_k$.

Здесь τ – интеграл перескока к ближайшим соседям в сотовой решетке атомов бора. Концевые множители f_k , равные сумме чисел заполнения конечного и начального состояний, и g_p^2 – сумма квадратов генеалогических коэффициентов вычисляются ниже для каждого целочисленного интервала изменения средних чисел заполнения (см. [3,4] и ниже).

Заметим, что уравнение для нахождения спектра распадается на уравнения первого и пятого порядков, коэффициенты которых зависят от трех комбинаций, каждая из которых есть инвариант относительно преобразований гексагональной симметрии $p_+ \rightarrow -p_- \rightarrow (-p_+ + p_-) \rightarrow p_+$.

$$S_k = \cos[kp_+] + \cos[kp_-] + \cos[k(-p_- + p_+)], \quad k = 1, 2.$$

Третий инвариант выражается через два других:

$$S_3 = \cos[2p_+ - p_-] + \cos[2p_- - p_+] + \cos[p_- + p_+],$$

$$S_3 = S_1^2 - S_1 - \frac{1}{2}S_2 - \frac{3}{2}. \quad (9)$$

Уравнение для нахождения спектра возбуждений имеет следующий общий вид:

$$\det = \left(E_p - \frac{3}{2}z \right) \times$$

$$\times \left\{ \left(E_p + \frac{3}{2}z \right) E_s \left[E_p^2 - z^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}S_1 \right) \right] - \right.$$

$$- 2w \left[E_p^2(3 - S_1) + E_p z(3 - S_3) + \right.$$

$$\left. \left. + \frac{3}{4}z^2(S_1 - S_2) \right] \right\} = 0, \quad (10)$$

где

$$z = \tau f_p g_p^2, \quad w = 4f_s f_p g_p^2 t^2 \sin^2 \left(\frac{pz}{2} \right).$$

Таким образом, несмотря на отщепление локальной p -подзоны, для нахождения спектра возбуждений необходимо решать уравнение четвертой степени, что приводит к весьма громоздким вычислениям. По этой причине задача будет упрощена таким образом, чтобы в Γ -точке упрощенный спектр совпадал с точным. В отношении всей остальной зоны Бриллюэна предполагаем, что спектр зависит от единственной инвариантной комбинации S_1 , а определитель (10) обратной матрицы факторизуется следующим образом:

$$\det = \left(E_p - \frac{3}{2}z \right) \left[E_p^2 - z^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}S_1 \right) \right] \times$$

$$\times \left[\left(E_p + \frac{3}{2}z \right) E_s - 2w(3 - S_1) \right]. \quad (11)$$

При нулевой гибридизации ($w = 0$) определитель (11) совпадает с (10), так что фактически мы предполагаем, что гибридизуется только наинизшее локализованное p -состояние с энергией $-3z/2$.

Таким образом, мы имеем гибридизованную $s-d$, две негибридизованные и одну локализованную подзону p -электронов.

Запишем уравнения состояния, связывающие химический потенциал μ со средними числами s - и d -электронов:

$$n_s = [n_s] + f_s R_s K_s, \quad n_p = [n_p] + f_p R_p K_p. \quad (12)$$

Здесь квадратные скобки обозначают целую часть, концевые множители f_p, f_s и коэффициенты R_s и R_p , вычисленные для каждого целочисленного интервала изменения n_s и n_p , записаны в таблице. Нормирован-

Интервал	γ_s	f_s	g_s^2	R_s	K_s	f_s
$0 < n_s < 1$	-1	$1 - n_s/2$	1	2	$n_s/(2 - n_s)$	$1/(1 + K_s)$
$1 < n_s < 2$	1	$n_s/2$	1	1	$2(n_s - 1)/(n_s)$	$1/(2 - K_s)$
Интервал	γ_p	f_p	g_p^2	R_p	K_p	f_p
$0 < n_p < 1$	-1	$1 - 3n_p/4$	1	4	$n_p/(4 - 3n_p)$	$1/(1 + 3K_p)$
$1 < n_p < 2$	-3/4	$(2 + n_p)/12$	3/2	3	$4(n_p - 1)/(2 + n_p)$	$1/(4 - K_p)$
$2 < n_p < 3$	3/4	$(6 - n_p)/12$	3/2	4	$3(n_p - 2)/(6 - n_p)$	$1/(3 + K_p)$
$3 < n_p < 4$	1	$(3n_p - 8)/4$	1	1	$4(n_p - 3)/(3n_p - 8)$	$1/(4 - 3K_p)$

ные на единицу функции K_s и K_p выражаются через интегралы от функции Ферми $n_F(\epsilon)$:

$$K_s = \sum_{\mathbf{p}, \lambda = \pm} A_{\mathbf{p}}^{(-\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{\lambda}),$$

$$K_p = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \sum_{\lambda = \pm} A_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{\lambda}) + \sum_{\nu = 0, \pm} n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{\nu}) \right\}. \quad (13)$$

Нормальные координаты удобно выразить через те же переменные, что и энергию гибридованных возбуждений:

$$A_s^{(\pm)}(y) = \frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \frac{\text{sgn}(r - v)}{\sqrt{1 + sy^2}} \right\}, \quad s = \frac{144g_p^2 f_p f_s t^2}{(r - v)^2},$$

$$y^2 = \tau_p^2 \sin^2(p_z/2), \quad (14)$$

$$\xi_s^{\pm}(y) = -\frac{v}{2} \pm \frac{|r - v|}{2} \sqrt{1 + sy^2} - \mu, \quad (15)$$

$$\tau_p = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{3 - S_1(p)}, \quad \mu = -\frac{\epsilon_p + \epsilon_s}{2},$$

$$\xi_p^{\pm}(x) = \pm vx + \frac{r}{2} - \mu, \quad 0 < x < 1, \quad (16)$$

$$\xi^0 = v + \frac{r}{2} - \mu, \quad r = \epsilon_p - \epsilon_s, \quad v = \frac{3}{2} g_p^2 f_p \tau.$$

Произведем вычисления в модели плоской зоны, когда плотность состояния для τ_p заменяется на постоянную. Зависимость от поперечного импульса p_z входит в определение энергии возбуждений через множитель $\sin^2(p_z/2)$, так что окончательное выражение для плотности состояний вычисляется по следующей формуле:

$$\rho(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \int_0^1 d\xi \int_0^{\pi/2} d\alpha \delta(\epsilon - \xi \sin^2(\alpha)) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}}. \quad (17)$$

Используя эту плотность состояний, нетрудно записать уравнения состояния через интегралы:

$$K_s = \sum_{\lambda = \pm} \frac{4}{\pi} \int_0^1 A_s^{(-\lambda)}(y) n_F(\xi_s^{\lambda}(y)) \sqrt{1 - y^2} dy,$$

$$K_p = \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\lambda = \pm} \frac{4}{\pi} \int_0^1 A_s^{(\lambda)}(y) n_F(\xi_s^{\lambda}(y)) \sqrt{1 - y^2} dy + \int_{-1}^1 n_F(\xi_p(x)) dx + n_F(\xi^0) \right\}. \quad (18)$$

Здесь и ниже две p^{\pm} -подзоны представляются как единая подзона с энергией $\xi_p(x) = vx + \epsilon_p$ и удвоенной плотностью состояний $\rho_p(x) = \theta(1 - x^2)/v$.

Для нахождения условия возникновения куперовского спаривания используем общую формулу для нахождения температуры сверхпроводящего перехода, справедливую при бесконечной энергии Хаббарда [5, 6, 7]:

$$1 = \frac{\gamma_s \epsilon_s}{f_s} \sum_{\mathbf{p}, \lambda = \pm} \frac{|A_{\mathbf{p}}^{(-\lambda)}|^2}{\xi_{\mathbf{p}}^{\lambda}} \text{th} \left(\frac{\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}}{2T} \right) + \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \sum_{\lambda = \pm} \frac{|A_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}|^2}{\xi_{\mathbf{p}}^{\lambda}} \text{th} \left(\frac{\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}}{2T} \right) + \sum_{\nu = \pm} \frac{1}{\xi_{\mathbf{p}}^{\nu}} \text{th} \left(\frac{\xi_{\mathbf{p}}^{(\nu)}}{2T} \right) \right\}. \quad (19)$$

Соответственно этому константа БКШ представляется в виде суммы $\Lambda_{\nu}^{\lambda} = \Lambda^{\lambda} + \Lambda_{\nu}^{\nu}$:

$$\Lambda^{\pm} = 2 \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \frac{\gamma_s \epsilon_s}{f_s} |A_{\mathbf{p}}^{(\mp)}|^2 + \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} |A_{\mathbf{p}}^{(\pm)}|^2 \right\} \delta(\xi_{\mathbf{p}}^{\pm}),$$

$$\Lambda_p^{\nu} = 2 \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} \sum_{\mathbf{p}} \delta(\xi_{\mathbf{p}}^{(\nu)}(\mathbf{p})), \quad (20)$$

где $\epsilon_p = r/2 - \mu$, $\epsilon_s = -r/2 - \mu$. Остальные коэффициенты, $\gamma_{s,p}$, g_p^2 и $f_{s,p}$, определяются для каждого целочисленного интервала изменения переменных n_s и n_p и записаны в таблице. Безразмерные амплитуды γ_s и γ_p , вычисленные по методу Дайсона для каждого целочисленного интервала изменения n_p и n_s , сведены в таблицу [5, 6, 7].

В рассматриваемой модели интегралы по импульсам зависят от одного параметра, каждый из которых зависит от заданного значения уровня Ферми. По

этой причине интегрирование δ -функций приводит к появлению множителей ρ_{\pm} , и ρ_p , отвечающих плотности состояний на соответствующих поверхностях Ферми $\xi_s^{(\pm)}(y) = 0$ и $\xi_p(x) = 0$. Плотности состояний зависят от параметров y или x :

$$\rho_s^{(\pm)}(y) = \rho_s(y) = \frac{8}{\pi} \frac{\sqrt{(1+sy^2)(1-y^2)}}{s|y||r-v|}, \quad (21)$$

$$\rho_p(x) = \frac{1}{v} \theta(1-x^2).$$

В случае, когда происходит заполнение какой-либо одной из подзон, эффективная константа БКШ есть произведение энергетического множителя на соответствующую плотность состояний. Соответственно этому имеем три варианта:

$$\Lambda^{\pm}(y) = 2 \left\{ \frac{\gamma_s \epsilon_s}{f_s} |A_s^{\mp}(y)|^2 + \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} |A_s^{\pm}(y)|^2 \right\} \rho_s(y),$$

$$\Lambda_p(x) = 2 \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} \rho_p(x). \quad (22)$$

В условиях, когда p -подзона перекрывается с верхней или нижней подзоной $\xi_s^{(\pm)}(y)$, плотность p -состояний зависит от положения уровня Ферми. При этом

$$\Lambda^{(\pm)}(x, y) = 2 \left\{ \frac{\gamma_s \epsilon_s}{f_s} |A_s^{(\mp)}(y)|^2 + \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} |A_s^{(\pm)}(y)|^2 \right\} \rho_s(y) + 2 \frac{\gamma_p \epsilon_p}{g_p^2 f_p} \rho_p(x), \quad (23)$$

где переменные y и x связаны между собой через условие равенства химических потенциалов:

$$x = -\frac{1}{2} - \frac{r}{2v} \pm \frac{|r-v|}{2v} \sqrt{1+sy^2},$$

$$\frac{r}{v} = 1 + 8 \operatorname{sgn}(r-v) \frac{t}{\tau} \sqrt{\frac{f_s}{s g_p^2 f_p}}. \quad (24)$$

Поскольку большие расстояния Mg–B по сравнению с расстояниями B–B частично компенсируются большей протяженностью магниевой волновой функции по сравнению с боровой, численные расчеты фазовой диаграммы были проделаны для частного случая $t = \tau/4$, которые представлены на рис.2.

В области $n_s < 1$ сверхпроводимость возникает только с некоторого уровня энергии, поскольку при малой энергии амплитуды рассеяния p - и s -электронов положительны. Сверхпроводимость возникает в области достаточно больших энергий, где боровая p -подзона перекрывается с верхней гибридной g^+ -подзоной.

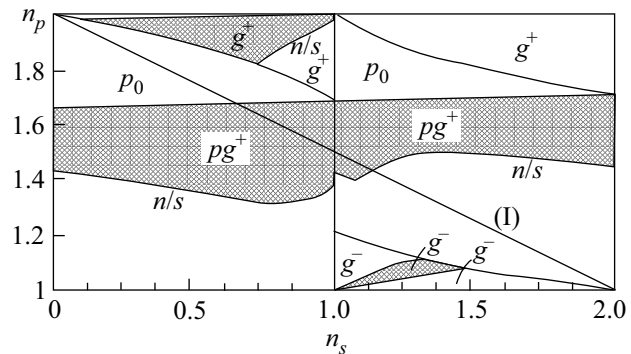


Рис. 2. Фазовая диаграмма при $T = 0$. Сверхпроводящие области заштрихованы. Прямая (I) – линия электронейтральности MgB_2

Сверхпроводимость отсутствует, когда уровень Ферми совпадает с энергией локализованных p -состояний. Она снова возникает, когда энергия Ферми достигает энергии верхней гибридной g^+ -подзоны. Именно здесь достигается максимально возможное значение константы Λ , поскольку на нижней границе гибридной подзоны плотность состояний имеет корневую особенность, характерную для одномерного движения вдоль оси кристалла.

В области $1 < n_s < 2$, когда заполняется верхняя хаббардовская подзона s -электронов, сверхпроводимость существует уже при малой энергии s - p -возбуждений, так как в этой области амплитуда s - s -рассеяния оказывается отрицательной, в то время как число p -электронных возбуждений, имеющих положительную амплитуду рассеяния, оказывается малым.

С повышением энергии p -подзона боровых электронов перекрывается с гибридной s - p -подзоной. Здесь сверхпроводимость возникает только тогда, когда энергия боровых электронов достигает таких значений, при которой их амплитуда рассеяния становится отрицательной.

Соответствующая s/n -граница возникает в той области, где отрицательная амплитуда p - p -рассеяния компенсирует положительную амплитуду s - s -рассеяния.

Как видно из рис.2, линия электронейтральности (I) MgB_2 пересекает сверхпроводящие области, где верхняя гибридная подзона перекрывается верхней половиной p -подзоны боровых электронов. Однако она не пересекает областей g^{\pm} , соответствующих заполнению чисто гибридных подзон.

В этом состоит основное отличие сверхпроводимости MgB_2 от сверхпроводимости купратов, где анион-катионные расстояния являются наименьши-

ми по сравнению с анион-анионными и с катион-катионными.

Поскольку энергия Хаббарда магния не сильно отличается от энергии Хаббарда меди, то можно утверждать, что механизм сверхпроводимости MgB_2 принципиально не отличается от механизма сверхпроводимости купратных соединений.

Автор благодарит В. Г. Орлова и Н. А. Бабушкину за сообщение об открытии сверхпроводимости MgB_2 .

2. Г. В. Самсонов, Т. Н. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды*, М.: Атомиздат, 1975.
3. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A281**, 401 (1964).
4. V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
5. Р. О. Зайцев, ФТТ **31**, 1725 (1989).
6. R. O. Zaitsev, Solid State Commun. **76**, 795 (1990).
7. Р. О. Зайцев, Ю. В. Михайлова, ЖЭТФ **109**, 1859 (1996).

-
1. J. Akimitsu, *Symposium of Transition Metall Oxides*, Sendai, January 10, 2001.