

УДК 539.21 : 537,1; 548 : 537,1
 © 1990

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ БИХОЛПОЛЯРОНОВ

В. А. Коварский

Рассматриваются коллективные свойства газа бихолполяронов — поляронных состояний двух связанных дырок с разнозначными массами. Показано, что для лантановой керамики возможно появление щели в энергетическом спектре в условиях, когда $Nr_0^3 \ll 1$ (N — концентрация, r_0 — радиус бихолполяронов). Отмечается, что известный фотоэмиссионный сдвиг оптических спектров керамик (по отношению к зонным расчетам) может найти качественное объяснение в рамках биелектронной модели.

Бихолполяроны (БХП) и биелектронполяроны (БЭП) были введены в [1] как устойчивые поляронные состояния двух связанных квазичастиц одного знака заряда и противоположного знака эффективными массами, относящихся к разным экстремумам проводящих зон. Были сформулированы условия, при которых энергия БЭП (БХП) лежит ниже энергии пары свободных поляронов, а также энергии биелектрона (бихола). (Последние квазичастицы были введены в [2] (см. обзор [3]). Их коллективные свойства обсуждались в [4]).

Рассмотрим вопрос о существовании БХП в лантановых керамиках. Известно, что основная трудность в объяснении проводимости этих керамик состоит в том, что они, согласно расчету структуры зон [5], являются металлами, в то время как на опыте обладают свойствами, близкими к диэлектрикам. Выход из положения находят, когда учитывают, что наполовину заполненная зона v_2' вблизи центральных симметричных точек Γ и X (штрихи на рисунке) при более тщательном анализе заменяется на пустую v_2^0 и заполненную v_2 зоны. Подобная структура получается как в моделях с нестингом [6-8], так и в модели учета гибридизации кислородных p -орбиталей ([9], рис. 4, а). На рисунке изображен фрагмент структуры зон керамики La_2CuO_4 . Уровень Ферми E_F проходит через вершину зоны v_1 (для средней точки между точками Δ и u), так что зоны v_1 и v_2 полностью заполнены. При легировании ионами Ba^{2+} , Sr^{2+} уровень Ферми E_F опускается и в зонах v_1 и v_2 возникают дырки. Важно подчеркнуть, что эффективные массы этих дырок имеют противоположные знаки и из них возможно образование бихолов и, следовательно, БХП.

Энергии дырок

$$\epsilon_{v_1}^{(A)}(p) \equiv \epsilon_1(p) = \frac{p^2 - p_F^2}{2m_1}, \quad \epsilon_{v_2}^{(D')} \equiv \epsilon_2(p) = -\frac{p^2 - p_F^2}{2m_2}, \quad (1)$$

отсчет энергии идет от уровня Ферми $E_F = p_F^2/2|\mu|$

$$1/|\mu| = 1/m_1 - 1/m_2, \quad |m_2| < m_1, \quad \mu < 0.$$

Энергия взаимодействия двух дырок в полярной среде с показателем преломления n^2 , статической диэлектрической постоянной ϵ_0 , частотой оптических колебаний ω имеет вид

$$W(r) = W^0(r) + \Delta W(r), \quad W^0(r) = e^2/n^2r. \quad (2)$$

Потенциал $\Delta W(r)$ — поляризационная поправка к кулоновскому потенциалу $W^0(r)$ — впервые проанализирована в [10]. Для наших целей воспользуемся выражением (1) для средней энергии $\overline{W\Delta}$ взаимодействия бихола с поляризационными колебаниями [1]

$$\overline{\Delta W} = \int \varphi^2(r) \Delta W(r) dr,$$

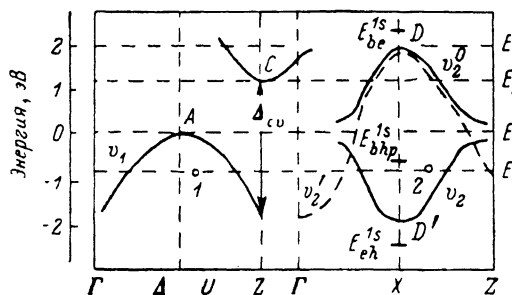
$\varphi(r)$ — волновая функция $1s$ -состояния БХП. Имеем

$$\int_0^\infty e^{-2\alpha_0 r} r^2 \Delta W(r) dr = -\frac{1}{4\alpha_0^3} \alpha_F \hbar \omega \zeta(\alpha_0), \quad (3)$$

$$\zeta(\alpha_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dx}{1+x^2} \frac{1}{(1+\rho_\alpha x^2)^4}, \quad (4)$$

$$\rho_{\alpha_0} = \frac{1}{4} \frac{\bar{a}}{\alpha_0}, \quad \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2M} = \hbar \omega, \quad M = m_1 - m_2, \quad c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0},$$

$$\alpha_F = \frac{4c\epsilon_0^2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{M}{\hbar \omega}}.$$



Фрагмент зонной структуры тетрагонального La_2CuO_4 .

E_F^0 — уровень Ферми; Δ_{cv} — ширина запрещенной зоны для точки Z ; штрихом отмечена зона, отвечающая металлическому состоянию [*]; v_1^0, v_2^0 — зоны в точке X , отвечающие диэлектрическому состоянию; E_F — положение уровня Ферми при легировании; 1 и 2 — дырки в дырочных зонах v_1 и v_2 ; $E_{bh}^{1s}, E_{bh}^{1s} + D$ — уровни биелектрона и бихола; $E_{eh}^{1s}, E_{eh}^{1s} + D'$ — уровень БХП (произвольные единицы).

Здесь $\alpha_0 = r_0^{-1}$ — обратный радиус БХП ($r_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ см, α_F — константа Фрелиха для БХП), Потенциал $\Delta W(r)$ может быть восстановлен из формулы (3), например, с помощью преобразования Римана—Меллина

$$\Delta W(r) = -\frac{\alpha_F \hbar \omega}{4r^2} \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{2xr} (x) \frac{dx}{x^3} \quad (5)$$

(при $\rho_{\alpha_0} \ll 1, \zeta \approx 1, \Delta W = -\alpha_F \hbar \omega$).

Для лантановой керамики следует воспользоваться параметрами: $|m_2| \approx 0.5 m_1, n^2 = 5, \epsilon_0 \geq 15, \omega = 500 \text{ см}^{-1}, \alpha_F = 5$. Нетрудно убедиться, что приближение $\zeta \approx 1$ практически не реализуется.

Рассмотрим коллективные свойства дырочного газа в модели, отвечающей рисунку и эффективному взаимодействию дырок по закону $W(r)$ (2).

Гамильтониан задачи, выраженный через фермиевские операторы дырок $a_p^{(v,i)}$ ($i=1, 2$), имеет вид

$$H = \sum_p \sum_{i=1, 2} \epsilon_{v,i}(p) a_p^{(v,i)} + a_p^{(v,i)} + \sum_{p, p', k} W_k a_p^{(v,1)} + a_{p'}^{(v,2)} + a_{p'+k}^{(v,2)} a_{p-k}^{(v,1)} + H'. \quad (6)$$

Здесь W'_k — Фурье-компонента потенциала $W(r)$; H' включает неучитываемые для простоты члены взаимодействия дырок между собой внутри зон u_1 и u_2 . В формулу (6) также не включены члены взаимодействия, ответственные за многочастичные эффекты более высокого порядка, чем парные столкновения. (Например, тройные столкновения, приводящие к образованию трихолов. Простейший трихол: две легкие дырки в поле тяжелого электрона — аналог положительного иона антиводорода. Такая квазичастица имеет полужелый спин и может в определенном смысле влиять на процесс бозе-конденсации бихолов).

Химический потенциал χ для БХП находится из условия

$$\sum_p \langle a_p^{(s_1)} + a_p^{(s_1)} \rangle = \sum_p \langle a_p^{(s_1)} + a_p^{(s_2)} \rangle = Nr_0^3, \quad (7)$$

N, r_0 — концентрация и радиус БХП; $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию системы.

Известно [11-13], что uv -преобразование Боголюбова позволяет найти связанное состояние пар квазичастиц из условия минимума энергии $F = \langle H - \chi N \rangle$ при дополнительном условии $u_p^2 + v_p^2 = 1$. Находим

$$\xi_p u_p v_p - (u_p^2 - v_p^2) \sum_{p'} W_{p-p'} u_{p'} v_{p'} = 0. \quad (8)$$

Здесь

$$\xi_p = \frac{p^2 - p_F^2}{2|\mu|} + \chi - 2 \sum_{p'} W_{p-p'} V_{p'}^2. \quad (9)$$

Поскольку $\sum_p v_p^2 = Nr_0^3$, то для редкого ($Nr_0^3 \ll 1$) газа БХП $v_p \ll 1$, $u_p \sim 1$ и уравнение (8) принимает вид

$$\left(\frac{p^2 - p_F^2}{2|\mu|} + \chi \right) v_p - \sum_{p'} W_{p-p'} v_{p'} = 0. \quad (10)$$

Уравнение (10) совпадает с уравнением для БХП в импульсном представлении. Решение для $1s$ -состояния БХП находится вариационным методом и имеет вид

$$\chi = \frac{p_F^2}{2|\mu|} - \varepsilon_0^*, \quad \varepsilon_0^* \equiv \frac{\hbar^2}{2|\mu|} \frac{1}{r_0^2} - \frac{e^2}{n^2 r_0} + \alpha_F \hbar \omega_c^*(r_0), \quad (11)$$

$$r_0 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}, \quad -\varepsilon_0^* \simeq -0.9 \hbar \omega,$$

$$v_p = \sqrt{N} \varphi_p, \quad \varphi_p = 8 \sqrt{\pi} r_0^{3/2} [1 + (pr_0/\hbar)^2]^{-2}. \quad (12)$$

Для выбранных параметров $1s$ -состояние БХП является нижайшим (возбужденное состояние БХП, отвечающее паре свободных дырок, энергетически менее выгодно!). Как следует из (11), химический потенциал χ в пределе $N \rightarrow 0$ остается конечным. С дальнейшим ростом концентрации БХП вплоть до $N \sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ химический потенциал остается отрицательным ($\chi < 0$).

Удобно, как обычно, ввести энергию разрыва пары E_p и параметр конденсации Δ_p по соотношениям

$$E_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta_p^2}, \quad \Delta_p = 2 \sum_{p'} W_{p-p'} u_{p'} v_{p'}. \quad (13)$$

Находим

$$\Delta_p = 2E_p u_p v_p. \quad (14)$$

В редком газе БХП ($p=0$)

$$\Delta_0 \simeq 2v_0 \varepsilon_0^*. \quad (15)$$

В пределе малых концентраций БХП величина щели Δ_0 стремится к нулю, что находится в полном соответствии с результатом для конденсации

идеального Бозе-газа [11]. Однако уже при концентрации БХП $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($V_0 = 0.1$) имеется конечная щель $\Delta_0 = 90 \text{ см}^{-1}$. В обратном предельном случае плотного Ферми-газа БХП ($N r_0^3 \gg 1$) ситуация во многом схожа с плотным экситонным газом, когда связанные состояния из-за процессов экранировки слабо проявляются [13].

В плотном газе фермиевская энергия является наибольшей, так что для щели можно использовать результат [13]

$$\Delta = E_F \exp \left\{ -K_F / \sqrt{4/3 \pi l^3 n_0} \right\}, \quad (16)$$

n_0 — плотность состояний на Ферми-поверхности, $k_F = (6\pi^2 N)^{1/3}$. Т. е. при больших N щель экспоненциально уменьшается.

Таким образом, имеет место немонотонная зависимость величины щели от концентрации БХП. Это обстоятельство проявляется в немонотонной зависимости температуры Бозе-конденсации (т. е. температуры сверхпроводящего перехода в газе БХП) от концентрации БХП. В разреженном газе экспериментальное значение температуры перехода $T_c \sim N^{1/3}$ достигается при концентрациях $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1]. Величина щели при этом не может быть получена аналитически (для $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ необходим численный расчет уравнений). Однако сам факт теоретического доказательства ее существования находится в определенном соответствии с многочисленными экспериментальными данными. (Наблюдаемый разброс величины щели делает, видимо, преждевременным конкретное численное сравнение теории с опытом).

Предложенная модель сверхпроводимости как Бозе-конденсата газа бихолполяронов целиком опирается на метод эффективной массы и зонную теорию. Естественно возникает вопрос о проявлении в металлокерамиках свойств непрямых бихолов и бихолполяронов, например, в оптических спектрах. При оптическом возбуждении лантановой керамики [13] в спектрах излучения наблюдался «синий» сдвиг линий по отношению к расчетным спектрам по зонной схеме [5]. Пустая зона v_2^0 (см. рисунок) способна участвовать в образовании биелектрона из пары электронов, относящихся к экстремумам C и D . Возможно, с этим и связан упомянутый фотоэмиссионный сдвиг ($\delta \geq 1$ эВ) спектров. Величина сдвига могла бы быть качественно согласована с положением уровня биелектрона $\delta = E_D - E_C + R/S^2$ ($E_D - E_C \approx 0.7$ эВ; R — биелектронный Ридберг ~ 1 эВ; S — квантовое число, учитываемое в правилах отбора при «косом» переходе $\hbar\Omega_{v_2,1} = \Delta_{cv} + \delta + \text{фонон}$). Рассмотренный пример косвенно обосновывает использованную в данной работе зонную модель.

Список литературы

- [1] Kovarskii V. A. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 151. N 1. P. K35—K39.
- [2] Гросс Е. Ф., Перель В. И., Шехмаметьев Р. И. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13. № 9. С. 503—506.
- [3] Старостин Н. В. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 4. С. 535—552.
- [4] Коварский В. А., Голуб А. А. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 2. С. 617—619.
- [5] Mattheis L. F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1028—1031.
- [6] Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В. Л. Гинзбурга и Д. А. Киржница. М.: Наука, 1977. 399 с.
- [7] Jorgensen J. D. e. a. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1024—1027.
- [8] Абрикосов А. А., Фальковский А. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 8. С. 463—465.
- [9] Элиашберг Г. М. // УФН. 1989. Т. 158. № 2. С. 343—346.
- [10] Хакен Х. Квантовополевая теория твердого тела / Пер. с нем. под ред. Г. Ф. Жданова. М.: Наука, 1980. 341 с.
- [11] Боголюбов Н. Н. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. № 1. С. 73—79.
- [12] Келдыш Л. В., Козлов А. Н. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. № 3. С. 978—993.
- [13] Comte C., Nozieres P. // J. Physique. 1982. V. 43. N 7. P. 1069—1081.
- [14] Гинзбург В. Л., Киржниц Д. А. // УФН. 1987. Т. 152. № 4. С. 575—583.
- [15] Zhi-xun-Shen e. a. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 16. P. 8414—8428.