

УДК 538.945

© 1991

О НЕФОНОННОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ PdH<sub>x</sub>

Р. О. Зайцев

Анализируется электронная структура соединения PdH с учетом сильного электрон-электронного отталкивания хаббардовского типа. Определена область существования сверхпроводящего состояния при  $T=0$  и в переменных степени недозаполнения  $4d^{10}$ - и  $1s^2$ -атомных оболочек Pd и H<sup>-</sup>.

Существование обратного изотопического эффекта  $T_c(\text{PdH})=8\text{ K}$ ,  $T_c(\text{PdD})=10\text{ K}$  [1],  $\delta T_c[\text{Th}_4(\text{D}, \text{H})_5]=0$ , а также большие значения безразмерного отношения  $2\Delta_0/T_c=3.6\div 3.8$  (вместо 3.53) [2] приводят к соображению о нефононной природе куперовского спаривания в гидридах. Цель настоящей работы состоит в изучении чисто электронного механизма сверхпроводимости — того же, который определяет высокотемпературную сверхпроводимость купратов [3] и приводит к весьма резкой зависимости  $T_c$  от концентрации  $x$ .

Экспериментальное изучение электронной структуры соединений PdH<sub>x</sub> указывает на определяющий вклад  $d$ -состояний Pd, относящихся к поверхности Ферми,  $n_d > 0$ , если  $n_d$  — число дырок в  $4d^{10}$ -оболочке Pd. Фотоэмиссионные [4] и рентгеновские спектры [5] PdH дают дополнительный по сравнению с Pd  $1s$ -электронный максимум, лежащий ниже уровня Ферми. Замечая, что энергия Хаббарда  $1s$ -электронов весьма велика, можно предположить, что наблюдаемый максимум соответствует нижней заполненной электронной подзоне Хаббарда, так что  $n_s < 1$ , если  $n_s$  — число дырок в  $1s^2$ -оболочке H<sup>-</sup>.

Определим  $\bar{n}_{5s}$  — среднее число  $5s$ -электронов Pd; тогда для соединения PdH<sub>x</sub> выполняется следующее условие электронейтральности:

$$n_a + xn_s = x + \bar{n}_{5s}. \quad (1)$$

Вычислив спектр одночастичных возбуждений, можно выразить средние числа заполнения  $n_s$ ,  $n_d$  и  $\bar{n}_{5s}$  через температуру, химпотенциал, а также относительные сдвиги атомных уровней  $r=\varepsilon_d-\varepsilon_s$ ,  $\tau_s=\bar{\varepsilon}_{5s}+\varepsilon_s$ . Для невзаимодействующих электронов и  $T=0$  такие расчеты были проделаны Свигендиком [6]. Однако после работ Эмери—Хирша [7, 8] стало ясно, что все зонные расчеты должны быть пересмотрены с учетом сильного электрон-электронного взаимодействия Хаббарда, которое для  $4d$ - или  $3d$ -электронов имеет порядок 5—7 эВ, а для  $1s$ -электронов  $\approx 17$  эВ.

Соответствующие уравнения состояния для плоских комплексов CuO<sub>2</sub> и NiO<sub>2</sub> в нулевом приближении молекулярного поля были получены в работах [3, 9, 10]. Для гидрида PdH аналогичный расчет произведен в п. 1 настоящей работы. В отличие от модели Эмери [7] здесь учитывается не только катион-анионный перескок, но и перескок между ближайшими атомами Pd. Перескоками водород—водород пренебрегаем, так как  $1s$ -функция имеет в 4 раза меньший радиус затухания, чем  $4d$ -функция Pd. Соответственно этому для кристаллической решетки PdH запишем следующий туннельный гамильтониан:

$$\hat{H} = t \sum_{r, r', \lambda, \sigma} [w (\hat{d}_{r\sigma}^+ (\lambda) \hat{a}_{r'\sigma} + \text{h. c.}) + w_\lambda \hat{d}_{r\sigma}^+ (\lambda) \hat{d}_{r'\sigma} (\lambda)] + \\ + \varepsilon_a \sum_{r, \sigma, \lambda} \hat{d}_{r\sigma}^+ (\lambda) \hat{d}_{r\sigma} (\lambda) + \varepsilon_s \sum_{r, \sigma} \hat{a}_{r\sigma}^+ \hat{a}_{r\sigma}. \quad (2)$$

Здесь  $\hat{d}^+$  и  $\hat{d}$ ,  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$  — операторы рождения и уничтожения дырочных состояний в  $4d^{10}$ -оболочке атомов Pd и  $1s^2$ -оболочке отрицательного иона водорода;  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_s$  — энергии одночастичных возбуждений дырочного типа;  $w^2$  и  $w_\lambda^2$  — вероятности переходов между Pd и H<sup>-</sup>, а также между атомами Pd.

С учетом кубической симметрии будем считать, что индекс  $\lambda$  принимает два возможных значения, отвечающих двукратно вырожденным ( $3z^2 - r^2$ )- и  $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ -состояниям Pd.

Во второй половине настоящей работы изучается возможность перехода системы в сверхпроводящее состояние. Используя метод Дайсона [11], удается вычислить амплитуду  $1s-s$  и  $4d-d$  рассеяния и определить условие, при котором обращается в нуль эффективная константа  $\lambda$ , входящая в определение  $T_c = \bar{t} \exp(-1/\lambda)$ . Условие  $\lambda=0$ , записанное в переменных  $n_s$ ,  $n_d$  и  $\tilde{n}_{5s}$ , определяет поверхность раздела сверхпроводящей и нормальной фаз для возможных значений энергетической раздвижки  $r$  и  $r_s$ .

В п. 3 рассмотрен предельный случай  $\tilde{n}_{5s}=0$ , когда фазовая диаграмма рассматривается на плоскости  $0 < (n_s, n_d) < 1$ .

В п. 4 дано качественное рассмотрение случая малого, но конечного значения  $\tilde{n}_{5s}$ ,  $n_s > 1$  — так называемая протонная область.

Предлагаемый метод имеет логарифмическую точность, что не дает возможности найти множитель перед экспонентой в определении  $T_c$ . Однако ясно, что по размерности температура сверхпроводящего перехода в общем случае определяется энергиями перескока  $t_{sa}^\alpha t_{ad}^\beta$ , где показатели  $\alpha + \beta = 1$  и имеют определенные значения для каждой части фазовой плоскости  $n_s, n_d$ . Для положительных  $\alpha$  имеем отрицательный изотопический эффект, так как перенормировка, происходящая от квантовых флуктуаций, уменьшает вероятность перескока, например, через фактор Дебая—Уоллера. Будет показано, что существуют выделенные области изменения  $n_s$  и  $n_d$ , для которых спектр возбуждений определяется только через  $t_{ad}$  или только через  $t_{sa}$ . Поэтому в соответствующих частях фазовой диаграммы, там, где возможна сверхпроводимость, изотопэффект либо отсутствует, либо оказывается отрицательным.

## 1. Уравнения состояния

$1s$ -электроны имеют самую большую энергию Хаббарда ( $U_s = 17$  эВ). Энергия Хаббарда  $4d$ -электронов ( $U_d$ ) примерно совпадает с полной шириной  $4d$ -зоны чистого Pd [6]. Если же учитывать только нижнюю дважды вырожденную  $e_g^2$ -подзону, тогда энергии  $U_d$ , так же как  $U_s$ , оказываются наибольшими энергетическими параметрами и ниже считаются равными  $+\infty$ .

Для установления связи между химпотенциалом  $\mu = -(\varepsilon_s + \varepsilon_d)/2$  и средними числами заполнения определим спектр одночастичных возбуждений.

В нулевом приближении самосогласованного поля (приближение «Хаббард I» [12]) обратная одночастичная функция Грина определяется следующей матрицей:

$$(0, +), (0, 1), (0, 2), (5, 0) \\ G_\omega^{-1}(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} \Omega_s(\mathbf{p}), & -\tau_{s1}(\mathbf{p}), & -\tau_{s2}(\mathbf{p}), & 0 \\ (0, 1) & -\tau_{1s}(\mathbf{p}), & \Omega_d(\mathbf{p}), & -\tau_{12}(\mathbf{p}), & 0 \\ (0, 2) & -\tau_{2s}(\mathbf{p}), & -\tau_{21}(\mathbf{p}), & \Omega_d(\mathbf{p}), & 0 \\ (5, 0) & 0, & 0, & 0, & \Omega_{5s}(\mathbf{p}) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\Omega_s(\mathbf{p}) = i\omega - w_s f_s t_p - \varepsilon_s,$$

$$\Omega_d(\mathbf{p}) = i\omega - w_d f_d t_p - \varepsilon_d.$$

Для простоты будем считать  $w_s = 0$ ,  $w_\lambda = w_d$ ,  $\tau_{12}(\mathbf{p}) = \tau_{21}(\mathbf{p}) = 0$ , а все гибри-  
дизационные элементы не зависят от номера  $e_g$ -состояний —  $\lambda$

$$\tau_{s1}(\mathbf{p}) = \tau_{s2}(\mathbf{p}) = w f_s t_p,$$

$$\tau_{1s}(\mathbf{p}) = \tau_{2s}(\mathbf{p}) = w f_d t_p. \quad (4)$$

Предположим также, что  $5s$ -состояния Pd вообще не гибридизуются, потому что по энергии лежат выше как  $1s$ -, так и  $4d$ -состояний. По этой причине вместе с  $d$ -зоной  $5s$ -состояния образуют свои зоны с шириной  $w_d$  и  $w_s$  соответственно

$$\xi_p^{(d)} = w_d f_d t_p + \varepsilon_d,$$

$$\xi_p^{(5s)} = \tilde{w}_s f_{5s} t_p + \varepsilon_{5s}. \quad (5)$$

Кроме того, из (3) находим еще две гибридационные  $s-d$  ветви

$$\xi_p^{(\pm)} = \frac{\varepsilon_s + \xi_p^{(d)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_s - \xi_p^{(d)}}{2}\right)^2 + f_s f_d w^2 t_p^2}. \quad (6)$$

Так называемые концевые множители  $f_s$ ,  $\tilde{f}_{5s}$  и  $f_d$  в используемом приближении (6) выражаются через средние числа заполнения  $n_s$ ,  $n_d$ . В предельном случае бесконечной энергии Хаббарда

$$f_d = 1 - \frac{3}{4} n_d,$$

$$\tilde{f}_{5s} = f - \frac{\tilde{n}_{5s}}{2},$$

$$f_s = \begin{cases} 1 - n_s/2, & n_s < 1, \\ n_s/2, & n_s > 1. \end{cases} \quad (7)$$

Два первых соотношения справедливы для малого числа  $5s$ -электронов ( $\tilde{n}_{5s} < 1$ ) и для малого числа  $4d$ -дырок ( $n_d < 1$ ). Последнее соотношение учитывает возможность резонанса между атомными состояниями водорода и  $H^-$  ( $n_s < 1$  — анионная модель) или резонанса между протоном и нейтральным водородом ( $n_s > 1$  — протонная модель). Сами числа заполнения определяются произведениями концевых множителей (7) на соответствующие матричные элементы одночастичной функции Грина

$$n_d = 2f_d \left\{ \sum_p n_F(\xi_p^{(d)}) + \sum_{\alpha=\pm} a_p^{(\alpha)} n_F(\xi_p^{(\alpha)}) \right\}, \quad (8a)$$

$$\sum_{p, \alpha=\pm} a_p^{(-\alpha)} n_F(\xi_p^{(\alpha)}) = \begin{cases} n_s/2f_s, & n_s < 1, \\ (n_s - 1)/f_s, & n_s > 1. \end{cases} \quad (8б)$$

$$\tilde{n}_{5s} = 2\tilde{f}_{5s} \sum_p n_F(\xi_p^{(5s)}), \quad (8в)$$

$n_F(\varepsilon)$  — распределение Ферми. Нормальные координаты, так же как и спектр возбуждения (6), определяются через  $f_s$  и  $f_d$

$$a_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[ 1 \pm \frac{\xi_p^{(d)} - \varepsilon_s}{\sqrt{(\xi_p^{(d)} - \varepsilon_s)^2 + 4f_s f_d w^2 t_p^2}} \right]. \quad (9)$$

Необходимо отметить, что, согласно (2), в отсутствие  $5s$ -электронов все состояния  $1s$  отвечают анионному типу возбуждений  $n_s < 1$ . При заданных

разности энергий между  $5s$  и  $4d$ , а также между  $4d$ - и  $1s$ -состояниями все три величины  $n_s$ ,  $n_d$  и  $\tilde{n}_{5s}$  однозначно определяются пересечением однопараметрической траектории (8) с плоскостью электронейтральности (1), которая, таким образом, фиксирует величину химпотенциала.

## 2. Условие сверхпроводимости

Для выявления куперовской неустойчивости [13] запишем условие разрешимости системы однородных уравнений для двухчастичной вершинной части  $\Gamma_{\alpha\beta}$ . В лестничном приближении, справедливом для несингулярной плотности состояний, имеем

$$\Gamma_{\alpha\beta} = -T \sum_{\omega, \mathbf{p}} g_{\alpha\beta\lambda\nu}(\mathbf{p}) G_{\omega}^{\lambda\lambda'}(\mathbf{p}) G_{\omega}^{\nu\nu'}(-\mathbf{p}) \Gamma_{\lambda'\nu'} \quad (10)$$

Здесь  $g_{\alpha\beta\lambda\nu}$  — неприводимая вершинная часть, которая в логарифмическом приближении выражается через борновскую амплитуду рассеяния. Согласно Дайсону [11], эффект рассеяния определяется двойными перестановочными соотношениями  $X$ -операторов Хаббарда (подробнее см. работу автора [14])

$$g_{\alpha\beta\lambda\nu} \sim \{X_{\mathbf{r}}^{\alpha} [X_{\mathbf{r}'}^{\beta}, \hat{H}]\}, \quad (11)$$

через которые выражаются операторы рождения и уничтожения. В изучаемом пределе  $U_d = \infty$  имеем

$$\begin{aligned} \hat{d}_{\mathbf{r}\sigma}^{\pm}(\lambda) &= X_{\mathbf{r}}^{\lambda\sigma, 0}, & \hat{a}_{\mathbf{r}\sigma}^{\pm} &= X_{\mathbf{r}}^{\sigma, 0} + \sigma X_{\mathbf{r}}^{2, \bar{\sigma}}, \\ \hat{d}_{\mathbf{r}\sigma}^{\pm}(\lambda) &= X_{\mathbf{r}}^{0, \lambda\sigma}, & \hat{a}_{\mathbf{r}\sigma}^{\pm} &= X_{\mathbf{r}}^{0, \sigma} + \sigma X_{\mathbf{r}}^{\bar{\sigma}, 2}. \end{aligned} \quad (12)$$

После подстановки (12) в гамильтониан (2) с помощью (11) определим всевозможные ненулевые компоненты  $g_{\alpha\beta\lambda\nu}$ . Произведя затем простейшие алгебраические преобразования с использованием уравнения Дайсона, находим уравнение для  $T_c$  в виде следующего условия разрешимости (см. работу автора [9], посвященную модели Эмери):

$$\pm 2T \sum_{\omega, \mathbf{p}, \lambda} [G_{\lambda\lambda}^{(0)} f_{\lambda}]^{-1} G_{\omega}^{\lambda\lambda}(\mathbf{p}) G_{-\omega}^{\lambda\lambda}(-\mathbf{p}) = 1. \quad (13)$$

Здесь  $G_{\omega}^{\lambda\lambda}$  — диагональные компоненты виртуальной функции Грина, вычисляемые через обратную функцию Грина (3);  $[G_{\lambda\lambda}^{(0)}]^{-1}$  — компоненты обратной функции Грина (3), вычисленные в пределе  $\tau_{i,k}(p) = 0$ ,  $i\omega \rightarrow 0+$ . Знаки ( $\pm$ ) выбираются соответственно для верхней или нижней  $1-s$ -подзоны Хаббарда. После суммирования по частотам получаем логарифмические интегралы, выражающиеся через плотность состояний и нормальные координаты (9)

$$T_c \sim \exp(-1/\lambda),$$

где

$$\lambda = \pm \frac{2\varepsilon_s}{f_s} \sum_{\mathbf{p}, \alpha=\pm} (a_{\mathbf{p}}^{(-\alpha)})^2 \delta(\xi_{\mathbf{p}}^{(\alpha)}) - \frac{\varepsilon_d}{f_d} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \delta(\xi_{\mathbf{p}}^{(d)}) + \sum_{\alpha=\pm} (a_{\mathbf{p}}^{(\alpha)})^2 \delta(\xi_{\mathbf{p}}^{(\alpha)}) \right\}. \quad (14)$$

Здесь верхний (нижний) знак перед первым слагаемым отвечает заполнению нижней ( $n_s < 1$ ) или верхней ( $n_s > 1$ ) зоны Хаббарда. Соотношение (14) справедливо в отсутствие  $5s$ -электронов.

При наличии небольшой концентрации  $5s$ -электронов имеет место уменьшение эффективной константы БКШ, происходящее из-за отталкивательного характера рассеяния  $5s-s$ -типа. В простейшем случае отсутствия гибридизации учет  $5s$ -электронов сводится к замене

$$\lambda \rightarrow \bar{\lambda} = \lambda - 2\varphi\rho_0^{(s)}(\varphi) \bar{f}_{5s}^{-1}, \quad (15)$$

где  $\varphi = -\varepsilon_{5s}/\bar{f}_{5s}\omega_{5s}$  — безразмерный параметр, который определяет среднее число  $5s$ -электронов  $\bar{n}_{5s}$ ,

$$\tilde{n}_{5s} = 2\tilde{f}_{5s} \int_{\max(-1, \varphi)}^{\rho_0^{(s)}(\varepsilon)} \rho_0^{(s)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (16)$$

$$\tilde{f}_{5s} = 1 - \frac{\tilde{n}_{5s}}{2},$$

$\rho_0(\varepsilon)$  — затравочная плотность  $5s$ -состояний.

### 3. Фазовая диаграмма анионных состояний ( $\tilde{n}_{5s}=0, n_s < 1$ )

Предположим, что влияние  $5s$ -электронов несущественно. При этом положение точки  $n_s$  и  $n_d$  на фазовой диаграмме определяется химпотенциалом  $\mu = -(\varepsilon_s + \varepsilon_d)/2$  и энергетической разностью  $r = \varepsilon_d - \varepsilon_s$ . По своему физическому смыслу  $\varepsilon_d$  есть энергия одной дырки в замкнутой  $4d^{10}$ -оболочке Pd. Она может быть найдена из эксперимента как разность между энергией однократной ионизации Pd и Pd<sup>+</sup>:  $\varepsilon_d^{(v)} = 8.33 - 19.42 = -11.09$  эВ. Энергия  $\varepsilon_s$  есть разность между энергией основного состояния атома водорода и энергией H<sup>-</sup>:  $\varepsilon_s^{(v)} = -13.6 + 0.75 = -12.85$  эВ. Отсюда находим вакуумное значение параметра  $r_v = \varepsilon_d^{(v)} - \varepsilon_s^{(v)} = 1.76$  эВ.

Положительное значение  $r_v$  представляется вполне естественным, так как в пустоте  $n_d \ll 1, n_s \sim 1$ , что соответствует нейтральному палладию и нейтральному водороду.

Если, однако, в качестве исходного рассмотреть случай  $n_d \ll 1, n_s \ll 1$ , тогда каждый ион Pd<sup>+</sup> находится в окружении H<sup>-</sup>, и наоборот.

Как впервые отметил Слэтер [15], в этой ситуации к вакуумному значению  $r_v$  необходимо добавить разность потенциалов между точками нахождения катиона (Pd<sup>+</sup>) и аниона (H<sup>-</sup>), умноженную на абсолютное значение заряда электрона.

Для решетки NaCl эта величина хорошо известна  $\delta r = -6.938e^2/a$ . Изменение  $\delta r$ , происходящее от кристаллического поля, компенсирует положительное значение  $r_v$  уже на достаточно больших катион-катионных расстояниях  $a$ . Таким образом, при движении вдоль линии электронейтральности  $n_s + n_d = 1$  величина  $r = \varepsilon_d - \varepsilon_s$  изменяется от своего положительного значения до  $r = -22.27$  эВ при  $a = 4.1$  Å и целочисленных значений зарядов, локализованных на ядрах Pd<sup>+</sup> и H<sup>-</sup>. В промежуточной области предположение о точечных зарядах неадекватно. По этой причине ниже не ставится задача самосогласованного вычисления значения  $\delta r$ . Вместо этого рассматриваются всевозможные значения  $r$ , для которых при  $T=0$  возможно существование сверхпроводящих состояний.

При небольших значениях  $|r|$  можно сделать общие утверждения, не зависящие ни от относительной величины параметров  $w$  и  $w_d$ , ни от конкретного вида затравочной плотности состояний  $\rho_0(\varepsilon) = \sum_p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p)$ , которую мы считаем четной и нормированной на интервал  $-1 < \varepsilon < 1$ .

Для малых  $n_s$  и  $n_d$  сверхпроводимость отсутствует, т. е. обе амплитуды  $s-s$  и  $d-d$ -рассеяния при малой энергии Ферми и положительной энергии Хаббарда имеют положительный знак, что соответствует отталкиванию.

При  $\varepsilon_d < \varepsilon_s$  и когда заполняются нижние  $\xi_p^{(-)}$  и  $\xi_p^{(d)}$  подзоны амплитуда  $s-s$ -рассеяния неэффективна, в то время как  $d-d$ -амплитуда проходит через нуль, если  $\varepsilon_d \rightarrow 0$ . Можно заметить, что для больших  $|r|$  условию  $\varepsilon_d = 0$  отвечает половинное заполнение  $\xi_p^{(-)}$ - и  $\xi_p^{(d)}$ -подзон. Отсюда заключаем, что при  $\tilde{n}_{5s} = 0$  и  $T = 0$  границе фаз отвечает следующее соотношение:

$$\frac{n_s}{2f_s} + \frac{n_d}{2f_d} = 1. \quad (17)$$

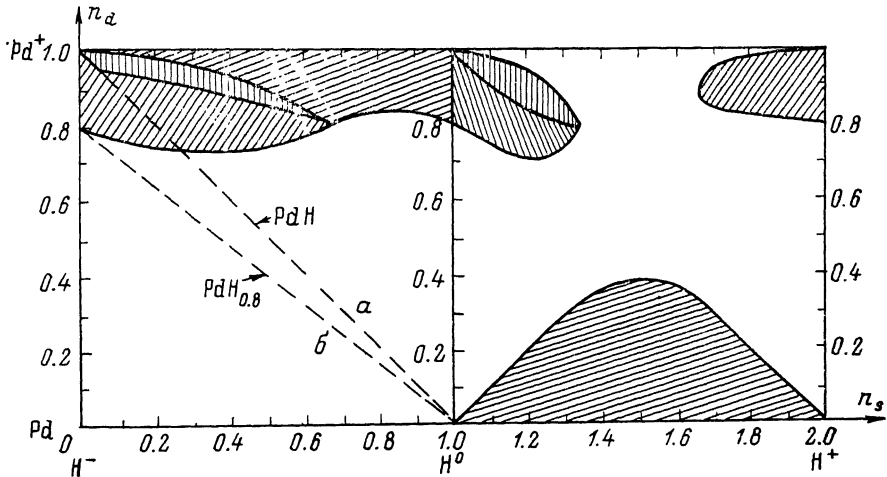
В качестве границы фаз это условие справедливо для  $\varepsilon_s - \varepsilon_d > f_s w^2 / w_d$ . Если же выполняется обратное неравенство, тогда область нормальной

фазы расширяется. Можно утверждать, что при  $-r > f_d w_d$  сверхпроводящая область определяется следующими условиями:

$$1 + \int_{\min(1, \varepsilon_s w_d / f_s w^2)}^1 \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon < \frac{n_s}{2f_s} + \frac{n_d}{2f_d} \leq 2. \quad (18)$$

Правое неравенство отвечает полному заполнению обеих  $\xi_p^{(-)}$ - и  $\xi_p^{(d)}$ -подзон.

При дальнейшем повышении химпотенциала, когда начинает заполняться  $\xi_p^{(+)}$ -подзона, сверхпроводимость существует за счет  $s$ - $s$ -рассеяния с отрицательной амплитудой.



Фазовая диаграмма для случая  $w = w_d$ ,  $w_s = 0$  и полуэллиптическая плотность состояний  $\rho_0(\varepsilon) = 2\sqrt{1 - \varepsilon^2}/\pi$ .

Сверхпроводящие области заштрихованы. Штриховые линии есть линии электронейтральности при  $x=1$  (а) и 0.8 (б).

В предельном случае  $w_s = 0$  энергия верхней  $\xi_p^{(+)}$ -подзоны имеет минимум при  $t_p = 0$ , равный  $\varepsilon_s$ . По этой причине для  $|r| > f_d w_d$  вторая сверхпроводящая область определяется условиями

$$2 < \frac{n_s}{2f_s} + \frac{n_d}{2f_d} < 3. \quad (19)$$

Если же  $|r| < f_d w_d$ , сверхпроводящая область (19) не меняется, однако внутри нее появляется область, где сверхпроводимость существует как за счет  $s$ - $s$ , так и за счет  $d$ - $d$ -рассеяния.

Рассмотрим случай  $\varepsilon_d > \varepsilon_s$ . Для больших значений  $r = \varepsilon_d - \varepsilon_s > f_d w_d$ , когда заполнение нижней  $\xi_p^{(-)}$ -подзоны происходит при пустых  $\xi_p^{(d)}$ - и  $\xi_p^{(+)}$ -подзонах, сверхпроводимость вообще не возникает. Если  $r > w^2 f_s / w_d$ , то сверхпроводимость появится только после того, как произойдет половинное заполнение  $\xi_p^{(d)}$ - и  $\xi_p^{(+)}$ -подзон. При этом

$$\frac{n_d}{2f_d} + \frac{n_s}{2f_s} > 2. \quad (20)$$

Это условие формально совпадает с (18), однако при  $r < f_s w^2 / w_d$  вместо (20) получаем иное, уточненное условие существования сверхпроводящего состояния ( $\varepsilon_d = 0$ ), не совпадающее с (18)

$$\frac{n_d}{2f_d} + \frac{n_s}{2f_s} \geq 2 - \int_{-1}^{\max[-1, w_d^2 \varepsilon_s / w^2 f_s]} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (21)$$

Знак равенства отвечает границе фаз, которую при  $r > w^2 f_s / f_d w_d$  находим при  $\varepsilon_d = 0$ . Замечая, что значению  $n_s = 1$  соответствует  $f_s = 1/2$ , находим

критическую точку ( $n_d=4/5$ ,  $n_s=1$ ), с которой начинается кривая (21). Отсюда сразу заключаем, что для  $r > 0$  сверхпроводимость при условии  $\tilde{n}_{5s}=0$  существует вне кривой электронейтральности  $n_s - n_d = 1$ . Можно также заметить, что для  $r < 0$  кривая электронейтральности пересекает область существования сверхпроводящих состояний (18) (см. рисунок).

#### 4. Фазовая диаграмма в протонной области ( $1 < n_s < 2$ )

Согласно условию (1), появление протонных состояний, когда  $1 < n_s < 2$ , оказывается возможным при наличии хотя бы малого числа  $5s$ -электронных состояний. При этом происходит уменьшение константы БКШ за счет отрицательного вклада отталкивательной амплитуды  $5s$ - $s$ -рассеяния. Можно заметить, что такая ситуация сохраняется вплоть до  $\tilde{n}_{5s}=2/3$ , где происходит изменение знака амплитуды  $5s$ - $s$ -рассеяния. Ниже рассматривается случай  $\tilde{n}_{5s} < 2/3$ .

Для верхней зоны Хаббарда  $2 > n_s > 1$  определение (14) константы  $\lambda$  берется с верхним знаком 1-го слагаемого, а затем всюду необходимо произвести замену  $\varepsilon_s \rightarrow \bar{\varepsilon}_s = \varepsilon_s + U_s$ ,  $f_s \rightarrow \bar{f}_s = n_s/2$ . Точно такие же преобразования необходимо произвести и в уравнении состояния (8). При этом происходит существенное уменьшение вакуумного значения параметра  $r_s \rightarrow \bar{r}_s = r_s - U_s$ , где  $U_s$  — энергия Хаббарда 1- $s$ -электронов. Таким образом, если в анионной области ( $n_s < 1$ ) отрицательные  $r$  достигаются за счет кристаллического потенциала, то в протонной области отрицательные  $\bar{r}$  возможны за счет большой электронной энергии связи нейтрального атома водорода.

Можно видеть, что в условиях  $\bar{\varepsilon}_s > \varepsilon_d$  положительное  $\lambda$  возникает как только  $\xi_p^{(-)}$ - и  $\xi_p^{(d)}$ -подзоны заполняются более чем наполовину. Для  $-\bar{r} = \bar{\varepsilon}_s - \varepsilon_d > w_d \bar{f}_d$  этой ситуации отвечают неравенства

$$1 + \int_{\min(1, \bar{\varepsilon}_s w_d / f_s w^2)}^1 \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon \leq \frac{n_d}{2f_d} + \frac{n_s - 1}{\bar{f}_s} < 2. \quad (22)$$

При не слишком больших значениях  $-\bar{r} < \bar{w}_d \bar{f}_d$  заполнение подзоны  $\xi_p^{(+)}$  начинается раньше, чем успеет заполниться  $\xi_p^{(d)}$ -подзона. При этом происходит ограничение области существования сверхпроводящих состояний, так как возбуждения из верхней подзоны вносят свой отталкивательный вклад в полную амплитуду рассеяния.

В обратном случае, когда  $\bar{\varepsilon}_s < \varepsilon_d$ , сверхпроводимость осуществляется при заполнении всей нижней  $\xi_p^{(-)}$ -подзоны, до тех пор пока не начнет заполняться  $\xi_p^{(d)}$ -подзона. Таким образом, для всех  $\bar{r} = \varepsilon_d - \bar{\varepsilon}_s > w_d \bar{f}_d$  сверхпроводимость осуществляется при условии

$$\frac{n_d}{2f_d} + \frac{n_s - 1}{\bar{f}_s} \leq 1. \quad (23)$$

При  $0 < \bar{r} < w_d \bar{f}_d$  заполнение  $\xi_p^{(-)}$ -подзоны сопровождается заполнением  $\xi_p^{(d)}$ -подзоны. Поэтому с ростом концентрации  $d$ -дырок их положительный вклад в амплитуду рассеяния компенсирует отрицательный вклад, происходящий от рассеяния  $\xi_p^{(+)}$ -возбуждений. В результате сверхпроводимость исчезает на линии  $n_d = n_d(n_s)$ , проходящей под кривой, соответствующей нулевому значению параметра  $\bar{r}$  (см. рисунок, на котором изображена фазовая диаграмма для случая  $w = w_d$ ,  $w_s = 0$ ).

Ситуация при  $n_d \leq 1$ ,  $n_s \leq 2$  вполне аналогична той, что происходит при  $n_d \leq 1$ ,  $n_s \geq 1$ . Сверхпроводимость  $d$ -дырок появляется, когда параметр  $\varepsilon_d$  обращается в нуль. Если при этом  $\bar{\varepsilon}_s < \varepsilon_d = 0$ , тогда нижняя  $\xi_p^{(-)}$ -подзона заполнена полностью, так что ее состояния в спаривании не участвуют. Отсюда находим третью область существования сверхпроводимости

$$2 - \int_{-1}^{\max(-1, \epsilon_{svd}/\omega^2 f_s)} \rho_0(\epsilon) d\epsilon \leq \frac{n_s - 1}{f_s} + \frac{n_d}{2f_d}. \quad (24)$$

Соотношения (22)–(24) определяют сверхпроводящие области для двух значений плотности  $5s$ -электронов:  $\tilde{n}_{5s}=0$  и  $\tilde{n}_{5s}=2/3$ . В промежуточной области сверхпроводимость определяется из условия положительной константы  $\tilde{\lambda}$  или

$$\lambda > 2\varphi\rho_0^{(5s)}(\varphi)/\tilde{f}_{5s}. \quad (25)$$

Если минимальной энергии  $5s$ -электронов отвечает нулевая плотность состояний  $\rho_0^{(5s)}(\pm 1)=0$ , то с повышением концентрации  $\tilde{n}_{5s}$  происходит резкое уменьшение сверхпроводящих областей по сравнению с (22)–(24). Однако с уменьшением параметра  $\varphi$  правая сторона (25) начинает уменьшаться. Поэтому в пределе  $\varphi \ll 1$ , когда  $\tilde{n}_{5s} \leq 2/3$ , сверхпроводящие области снова определяются соотношениями (22)–(24). Исчезают ли вообще сверхпроводящие области при некоторых промежуточных  $\tilde{n}_{5s}$ ? Это зависит от конкретного вида затравочных плотностей состояний ( $s$ ,  $d$ ) и  $5s$ -возбуждений.

### 5. Заключение

Важной особенностью изучаемого механизма является резкая зависимость знака амплитуды рассеяния, вычисленной на поверхности Ферми, от расположения последней внутри зоны Бриллюэна. Эта особенность проявляется в наличии нескольких неперекрывающихся сверхпроводящих областей фазовой плоскости ( $n_s$ ,  $n_d$ ).

Согласно (18), наклон линии фазовых переходов вблизи точки ( $n_s=0$ ,  $n_d=1$ ) составляет  $|\partial n_s/\partial n_d|=1/16$ , так что для  $\tilde{n}_{5s}=0$  линия электронейтральности проходит внутри сверхпроводящей области (18). Вблизи точки  $n_s=0$ ,  $n_d=0.8$  наклон линии фазового перехода  $|\partial n_d/\partial n_s|=0.16$ . Линия электронейтральности, проходящая через эту точку, соответствует  $x=0.8$ ,  $n_d+0.8 n_s=0.8$  и имеет в два раза больший наклон. Отсюда заключаем, что для  $x < 0.8$  линия электронейтральности проходит вне сверхпроводящей области. С уменьшением  $x$  от единицы происходит резкое уменьшение температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ , которая заведомо обращается в нуль при  $x=0.8$ . Этот результат качественно согласуется с экспериментом [16]: при  $x=0.8$   $T_c$  (Pd, D)=2 К,  $T_c$  (Pd, H) < 0.1 К.

Заметим, что внутри сверхпроводящей части фазовой диаграммы имеется область, которая соответствует заполнению только одной  $\xi_p^{(d)}$ -подзоны. На рисунке она изображена вертикальной штриховкой. Здесь  $T_c$  определяется только прямым перескоком  $t_{dd}$ -электронов между соседними атомами Pd. (сюда заключаем, что в этой области изотопический эффект по водороду отсутствует).

В остальной части фазовой диаграммы  $T_c$  определяется обоими энергетическими параметрами  $f_{sd}$  и  $t_{dd}$ , которые имеют одинаковый порядок величины и поэтому в равной степени определяют  $T_c$ .

Таким образом, в случае одновременного заполнения  $\xi_p^{(\pm)}$ - и  $\xi_p^{(d)}$ -подзоны следует ожидать отрицательного изотопэффекта, если интеграл перескока  $t_{sd}$  уменьшается с понижением массы изотопа водорода.

Автор благодарит Ю. В. Михайлову за проведение численных расчетов.

### Список литературы

- [1] Skoskiewicz T. et al. // J. Phys. St. C: Solid St. Phys. 1974. V. 7. N 15. P. 2607–2613.
- [2] Eicher et al. // Sol. St. Commun. 1975. V. 17. N 2. P. 213–216.
- [3] Зайцев П. О. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 277–280.
- [4] Eastman D. E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. N 1. P. 35–38.
- [5] Antonangeli F. A. et al. // Phys. Lett. A. 1975. V. 55A. N 5. P. 309–310.
- [6] Switendick A. C. // Sol. St. Commun. 1970. V. 8. N 18. P. 1463–1467.



- [7] Emery V. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 26. P. 2794—2797.  
[8] Hirsch J. E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 2. P. 228—231.  
[9] Зайцев Р. О. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 233—243.  
[10] Зайцев Р. О., Михайлова Ю. В. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 5. С. 792—793.  
[11] Dyson F. // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 1217—1230.  
[12] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 281. N 1386. P. 401—409.  
[13] Горьков Л. П. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. № 3. С. 735—738.  
[14] Zaitsev R. O. // Phys. Lett. A. 1988. V. 134. P. 199—201.  
[15] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. С. 162.  
[16] Штрицкер Б., Вюль Х. // Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 290—326.

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова  
Москва

Поступило в Редакцию  
29 апреля 1991 г.