1992 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 34, № 2
1992 SOLID STATE PHYSICS Vol. 34, N 2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ КАК СЛЕДСТВИЕ ПЕРЕКРЫТИЯ ПРОСТОЙ И ПЛОСКОЙ ЗОН

В. М. Адамян, Б. С. Павлов

Проведен анализ двухзонной модели в случае, когда простая валентная зона в кристаллическом поле гибридизируется с простой плоской зоной. Это приводит к «резонансному» образованию энергетической щели на валентной зоне. Если уровень Ферми валентной зоны (p-зоны) лежит выше плоской зоны (d-зоны), что может быть на практике обеспечено допированием соединения кислородом, то уровень Ферми соединения устанавливается в верхней части нижней гибридизированной зоны, т. е. проводимость оказывается дырочной. Выведена оценка критической температуры методом спиновой аналогии Андерсона, который дает величину порядка 100 К.

1. Вскоре после открытия высокотемпературной сверхпроводимости Беднорцем и Мюллером [1] появилась статья Айма и Ли [2], где предлагалось объяснение этого феномена на базе двухзонной картины спектра. Результат Айма и Ли имеет в сущности условный характер: они показали, что для соединений, в которых валентная зона пересекается плоской зоной, образованной локализованными орбиталями, критическая температура может оказаться выше, чем в аналогичном соединении, где такая вырожденная зона отсутствует.

В настоящей работе проведен последовательный анализ двухзонной модели в случае, когда простая валентная зона в кристаллическом поле гибридизуется с простой плоской зоной. Это предположение согласуется с реальностью, ибо в известных керамиках сильно анизотропное кристаллическое поле снимает вырождение d-уровней меди с остро локализованными орбиталями, так что d_{z^2}-орбитали образуют плоскую d-зону, пересекающуюся с валентной зоной, образованной p-орбиталями кислорода, перекрывающимися с $d_{x^2-y^2}$-орбиталями меди.

В описанной ситуации при гибридизации простых зон возникает энергетическая щель. Если заполнение валентной зоны таково, что соответствующий уровень Ферми лежит выше плоской зоны, то в рассматриваемом соединении уровень Ферми устанавливается в верхней части нижней гибридизованной зоны, т. е. проводимость соединения оказывается дырочной. Плотность состояний на новом уровне Ферми оказывается большой, если мала константа взаимодействия, порождающего гибридизацию зон.

Действуя в описанной ситуации параллельно известным построениям, ведущим к гамильтониану Фрелиха, удается вычислить константу электрон-фононного взаимодействия вблизи нового уровня Ферми. Тем самым определяется значение константы, стоящей перед четырехфермионным членом, обеспечивающим эффективное притяжение электронов в соответствующем гамильтониане БКШ. Зная эту константу и вычисленную ранее плотность состояний на уровне Ферми, можно подсчитать критическую температуру. Мы выводим оценку для критической температуры, пользуясь методом спиновой аналогии

Андерсона, который не предполагает с самого начала критическую температуру малой. В случае, когда матричный элемент оператора импульса между функциями Ванье φ_p, φ_d валентной и плоской зон

$$\int \varphi_p(\mathbf{r}) \nabla \varphi_d(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}$$

имеет порядок 10^8 см$^{-1}$, дебаевская частота лежит в пределах 10^{13}—10^{14} с$^{-1}$, масса ионов в элементарной ячейке порядка 10^{-22} г, зонные энергии лежат в пределах 1—0.1 эВ, а матричный элемент β межзонного перехода связан с расстоянием от уровня Ферми ε_p^F в валентной зоне до потолка этой зоны ε_f неравенством

$$\beta \sim \varepsilon_f - \varepsilon_p^F \sim 0.1 \div 0.2 \text{ эВ},$$

оценка критической температуры по методу Андерсона дает порядок величины 100 K.

Отметим, что центральный в описанной схеме эффект «резонансного» образования энергетической щели на валентной зоне вследствие гибридизации ее волновых функций с локализованными состояниями, образующими плоскую зону, отмечался ранее даже в математических работах [3, 4]. Он использовался также в работах по высокотемпературной сверхпроводимости [5–7]. Возникающее при этом увеличение эффективной массы аналогично соответствующему эффекту для «тяжелых фермионов».

Важным условием реализации предлагаемого механизма высокотемпературной сверхпроводимости является достаточно большое число электронов в зоне проводимости («p-зоне»). Именно их количество должно быть столь велико, чтобы уровень Ферми в этой зоне без учета гибридизации лежал выше плоской зоны $\varepsilon_p^F > \varepsilon_d$. Выполнение этого условия на практике может быть обеспечено, например, допированием рассматриваемого соединения кислородом. В связи со сказанным отметим, что высокотемпературная сверхпроводимость наблюдается именно в керамиках, достаточно хорошо насыщенных кислородом.

2. Рассмотрим простую двухзонную модель с широкой валентной p-зоной и узкой (плоской) d-зоной. Соответствующий гамильтониан может быть записан в представлении вторичного квантования через операторы рождения и уничтожения блоховских состояний с фиксированным квазиимпульсом $\mathbf{k}$ и спином σ из широкой зоны $\varepsilon_p(\mathbf{k})$ и из узкой зоны $\varepsilon_d(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon_d$. Мы включаем в гамильтониан квадратичное по операторам рождения и уничтожения взаимодействие, матричный элемент которого β условимся считать не зависящим от квазиимпульсов и спинов

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \{\varepsilon_p(\mathbf{k})\, a_\sigma^+(\mathbf{k})\, a_\sigma(\mathbf{k}) + \varepsilon_d b_\sigma^+(\mathbf{k})\, b_\sigma(\mathbf{k}) + \beta a_\sigma^+(\mathbf{k})\, b_\sigma(\mathbf{k}) + \beta b_\sigma^+(\mathbf{k})\, a_\sigma(\mathbf{k})\} \qquad (1)$$

Последнее предположение отвечает пренебрежению межузельными переходами. Не уменьшая общности, можно положить $\operatorname{Im}\beta = 0$. Гамильтониан (1) можно диагонализовать, выполняя каноническое преобразование

$$a_\sigma(\mathbf{k}) = \cos\theta_{\mathbf{k}}\xi_\sigma(\mathbf{k}) - \sin\theta_{\mathbf{k}}\eta_\sigma(\mathbf{k}),$$

$$b_\sigma(\mathbf{k}) = \sin\theta_{\mathbf{k}}\xi_\sigma(\mathbf{k}) + \cos\theta_{\mathbf{k}}\eta_\sigma(\mathbf{k}),$$

$$\cos\theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{1 + \left(1 + \frac{4\beta^2}{[\varepsilon_p(k) - \varepsilon_d]^2}\right)^{-1/2}\right\}^{1/2}, \qquad (2)$$

к новым операторам рождения и уничтожения

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [E_+(\mathbf{k})\, \xi_\sigma^+(\mathbf{k})\, \xi_\sigma(\mathbf{k}) + E_-(\mathbf{k})\, \eta_\sigma^+(\mathbf{k})\, \eta_\sigma(\mathbf{k})]. \qquad (3)$$

Гибридные зоны $E_{\pm}(\mathbf{k})$ служат корнями квадратного уравнения

$$(E-\varepsilon_p(\mathbf{k}))(E-\varepsilon_d)=\beta^2,$$

$$E_{\pm}(\mathbf{k})=\frac{\varepsilon_p(\mathbf{k})+\varepsilon_d}{2}\pm\sqrt{\frac{(\varepsilon_p(\mathbf{k})-\varepsilon_d)^2}{4}-\beta^2}. \tag{4}$$

Они разделены щелью Q

$$Q=\min E_+(\mathbf{k})-\max E_-(\mathbf{k})=\sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_d-\varepsilon_g)^2+\beta^2}+$$
$$+\sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_d-\varepsilon_f)^2+\beta^2}-\frac{1}{2}(\varepsilon_f-\varepsilon_g).$$

Здесь ε_g, ε_f — соответственно дно и потолок p-зоны; $\varepsilon_g=\min\varepsilon_p(\mathbf{k})$; $\varepsilon_f=\max\varepsilon_p(\mathbf{k})$. Если матричный элемент β относительно мал

$$\beta^2\ll\frac{1}{4}(\varepsilon_f-\varepsilon_d)^2,\ \beta^2\ll\frac{1}{4}(\varepsilon_d-\varepsilon_g)^2, \tag{5}$$

то

$$Q\cong\beta^2\frac{\varepsilon_f-\varepsilon_g}{(\varepsilon_f-\varepsilon_d)(\varepsilon_d-\varepsilon_g)}.$$

Из уравнения (4) видно, что критические точки возмущенных зон $E_{\pm}$ и невозмущенной зоны $\varepsilon_p(\mathbf{k})$ совпадают, поскольку вообще

$$\nabla E_{\pm}(\mathbf{k})=\left\{1+\frac{\beta^2}{(E_{\pm}(\mathbf{k})-\varepsilon_d)^2}\right\}^{-1}\nabla\varepsilon_p(\mathbf{k}). \tag{6}$$

Тензоры обратных эффективных масс связаны в критических точках множителем

$$\mu_{\pm}^{-1}=\frac{\nabla^2E_{\pm}(\mathbf{k})}{\hbar^2}=\frac{\nabla^2\varepsilon_p(\mathbf{k})}{\hbar^2}\left\{1+\frac{\beta^2}{(E_{\pm}(k)-\varepsilon_d)^2}\right\}^{-2}.$$

В частности, эффективная масса дырок μ_- на потолке нижней гибридной зоны значительно больше эффективной массы μ_f дырок на потолке p-зоны

$$|\mu_-|\cong|\mu_f|\frac{(\varepsilon_f-\varepsilon_d)^2}{\beta^2}\gg|\mu_f|.$$

Аналогичным образом связана и эффективная масса μ_+ электронов на дне верхней гибридной зоны с эффективной массой μ_g на дне p-зоны

$$\mu_+\cong\mu_g\frac{(\varepsilon_d-\varepsilon_g)^2}{\beta^2}\gg\mu_g.$$

Наоборот, эффективные массы на потолке верхней и на дне нижней гибридных зон при условии относительной малости матричного элемента β оказываются почти такими же, как эффективные массы на потолке и на дне невозмущенной p-зоны. Таким образом, гибридизация обычной и плоской зон приводит к эффекту тяжелых фермионов.

Из формулы (6) следует связь между плотностью состояний на невозмущенной и возмущенных зонах

$$\rho(E_{\pm}(\mathbf{k}))=|\nabla E_{\pm}(\mathbf{k})|^{-1}=\rho_0(\varepsilon_p(\mathbf{k}))\left\{1+\frac{\beta^2}{(E_{\pm}(\mathbf{k})-\varepsilon_d)^2}\right\}, \tag{7}$$

где

$$\varepsilon_p(\mathbf{k}) = E_\pm(\mathbf{k}) + \frac{\beta^2}{\varepsilon_d - E_\pm(\mathbf{k})}.$$

Отсюда же может быть получено значение энергии Ферми ε^F с учетом гибридизации. Допустим, что уровень Ферми ε_p^F в p-зоне без учета взаимодействия с плоской d-зоной известен. Тогда, учитывая гибридизацию, получим для общего числа электронов $N = N_p$ формулу

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_p^F} \rho_0(\varepsilon_p)\, d\varepsilon_p = \int_{-\infty}^{\varepsilon^F} \rho(E)\, dE = \int_{-\infty}^{\varepsilon^F} \rho_0\Big(E + \frac{\beta^2}{\varepsilon_d - E}\Big)\Big\{1 + \frac{\beta^2}{(E - \varepsilon_d)^2}\Big\}\, dE.$$

Выполняя замену переменной $\varepsilon = E + \beta^2 (\varepsilon_d - E)^{-1}$, получим

$$\varepsilon^F + \frac{\beta^2}{\varepsilon_d - \varepsilon^F} = \varepsilon_p^F. \tag{8}$$

Считая гибридизацию слабой (5), рассмотрим два случая

1) $\varepsilon_d > \varepsilon_p^F,\ 4\beta^2(\varepsilon_d - \varepsilon_p^F)^{-2} = \theta \ll 1,$

2) $\varepsilon_d < \varepsilon_p^F,\ 4\beta^2(\varepsilon_p^F - \varepsilon_d)^2 = \theta \ll 1.$

В первом случае ε^F лежит в нижней гибридной зоне

$$\varepsilon^F - \varepsilon_d \cong (\varepsilon_p^F - \varepsilon_d)(1 + \theta/4) \tag{9}$$

и, значит, $\varepsilon^F \cong \varepsilon_p^F$. Во втором случае ε^F лежит в нижней гибридной зоне и

$$\varepsilon^d - \varepsilon^F \cong (\varepsilon_p^F - \varepsilon_d)\,\theta/4. \tag{10}$$

Для плотности состояний $\rho(\varepsilon^F)$ на новом уровне Ферми в первом случае получается приблизительно прежнее значение

$$\rho(\varepsilon^F) = \rho_0(\varepsilon_p^F)\Big\{1 + \frac{\beta^2}{(\varepsilon^F - \varepsilon_d)^2}\Big\} \cong \rho_0(\varepsilon_p^F)\Big(1 + \frac{\theta/4}{(1+\theta/4)^2}\Big) \cong \rho(\varepsilon_p^F).$$

Во втором случае плотность состояний на уровне Ферми повышена по сравнению с плотностью состояний в p-зоне $\rho_0(\varepsilon_p^F)$ без учета гибридизации

$$\rho(\varepsilon^F) \cong \rho_0(\varepsilon_p^F)\{1 + 4/\theta\} \cong \rho_0(\varepsilon_p^F)\frac{(\varepsilon_p^F - \varepsilon_d)^2}{\beta^2}. \tag{11}$$

Далее мы ограничиваемся рассмотрением второго случая как наиболее интересного. Даже если пользоваться обычной экспоненциальной формулой для критической температуры

$$T_c \cong 1.14\Theta_D e^{-1/c\rho(\varepsilon^F)},$$

то ясно, что высокая плотность состояний при не слишком малых константах c электрон-фононного взаимодействия может дать критическую температуру, сравнимую с дебаевской Θ_D, поскольку экспонента при таких условиях близка к единице.

Однако мы не будем пользоваться приведенной формулой, а проведем последовательный вывод гамильтониана Фрелиха в нашем случае, определив попутно константу электрон-фононного взаимодействия. Она, оказывается, существенным образом зависит от матричного элемента импульса между орбиталями (функциями Ванье) p- и d-зоны. Далее по методу спиновой аналогии Андерсона отсюда получается оценка для критической температуры.

3. Для выяснения особенностей перехода рассматриваемого вещества в сверхпроводящее состояние дополним рассматриваемый гамильтониан членами, учитывающими возмущение электронной плотности из-за деформации решетки. Нашей целью являются вычисление константы электрон-фононного взаимодействия и определение интервала энергий вблизи уровня Ферми, где происходит спаривание электронов. Мы проделаем указанный путь, следуя стандартной схеме построения гамильтониана Фрелиха (см., например, [7]), учитывая двухзонную спектральную структуру исходного (неквантованного) гамильтониана h, записанного в базисе из невозмущенных блоховских функций p- и d-зоны без учета спина

$$h=\sum_{\mathbf{k}}\{\varepsilon_p(\mathbf{k})\psi_p(\mathbf{k})\langle\ ,\ \psi_p(\mathbf{k})\rangle+\varepsilon_d\psi_d(\mathbf{k})\langle\ ,\ \psi_d(\mathbf{k})\rangle+[\beta\psi_p(\mathbf{k})\langle\ ,\ \psi_d\rangle+\text{к. с.}]\}.$$

Исходный гамильтониан $\hat{H}_0$ получается из h переходом к представлению вторичного квантования. Наряду с блоховскими функциями мы будем пользоваться соответствующими функциями Ванье φ_p, φ_d, которые в ситуации сильной связи можно считать близкими к соответствующим нормированным атомным орбиталям

$$\psi_p(\mathbf{k},\ \mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{l}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}\varphi_p(\mathbf{r}-\mathbf{l}),$$

$$\psi_d(\mathbf{k},\ \mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{l}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}\varphi_d(r-\mathbf{l}).$$

Здесь N — число ячеек в основной области рассматриваемого образца.

Проследим за изменением одноэлектронного оператора Шредингера h при смещении иона решетки с номером $\mathbf{l}$ на малый вектор $\mathbf{u}_\mathbf{l}$. При таком смещении оператор h возмущается малым слагаемым

$$\delta h=[\langle\nabla_\mathbf{l},\ \mathbf{u}_\mathbf{l}\rangle,\ h].$$

Здесь $\nabla_\mathbf{l}$ — дифференцирование по координатам иона с номером $\mathbf{l}$. Матричные элементы этого возмущения легко подсчитываются. Например,

$$\begin{aligned}\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle&=\langle\langle\nabla_\mathbf{l},\ \mathbf{u}_\mathbf{l}\rangle h\psi_p(\mathbf{k}),\ \psi_p(\mathbf{k}')\rangle-\langle\langle\nabla_\mathbf{l},\ \mathbf{u}_\mathbf{l}\rangle\psi_p(\mathbf{k}),\ h\psi_p(\mathbf{k}')\rangle=\\&=\langle\langle\nabla_\mathbf{l},\ \mathbf{u}_\mathbf{l}\rangle(\varepsilon_p(\mathbf{k})\psi_p(\mathbf{k})+\beta\psi_d(\mathbf{k})),\ \psi_p(\mathbf{k}')\rangle-\langle\langle\nabla_\mathbf{l},\ \mathbf{u}_\mathbf{l}\rangle\psi_p(\mathbf{k}),\ (\varepsilon_p(\mathbf{k}')\psi_p(\mathbf{k}')+\\&+\beta\psi_d(\mathbf{k}'))\rangle=\{[\varepsilon_p(\mathbf{k})-\varepsilon_p(\mathbf{k}')]\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\nabla_\mathbf{l}\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle+\\&+\beta\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\nabla_\mathbf{l}\,|\,\psi_d(\mathbf{k})\rangle-\beta\langle\psi_d(\mathbf{k}')\,|\,\nabla_\mathbf{l}\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle\}\,\mathbf{u}_\mathbf{l}.\end{aligned}$$

Воспользовавшись тем, что функции Ванье плоской зоны φ_d локализованы вблизи ионов, а функции Ванье φ_p валентной зоны достаточно быстро спадают, можно заменить в последнем выражении блоховские функции функциями Ванье вблизи иона с номером $\mathbf{l}$. Перенося затем дифференцирование с координат иона $\mathbf{l}$ на координаты электрона $\mathbf{r}$ в аргументе функции Ванье, получаем

$$\begin{aligned}\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle=\Big\{&-e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\frac{1}{N}[\varepsilon_p(\mathbf{k})-\varepsilon_p(\mathbf{k}')]\langle\varphi_p\,|\,\nabla\,|\,\varphi_p\rangle-\\&-\beta e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\frac{1}{N}\langle\varphi_p\,|\,\nabla\,|\,\varphi_d\rangle+\beta e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\frac{1}{N}\langle\varphi_d\,|\,\nabla\,|\,\varphi_p\rangle\Big\}\,\mathbf{u}_\mathbf{l}.\end{aligned}\qquad(12)$$

Аналогичным образом находятся прочие матричные элементы

$$\langle\psi_d(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle=\Big\{-[\varepsilon_p(\mathbf{k})-\varepsilon_d]\,e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\,\frac{1}{N}\langle\varphi_d\,|\,\nabla\,|\,\varphi_p\rangle-$$

$$-\beta e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\,\frac{1}{N}\langle\varphi_d\,|\,\nabla\,|\,\varphi_d\rangle+\beta e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\,\frac{1}{N}\langle\varphi_p\,|\,\nabla\,|\,\varphi_p\rangle\Big\}\,u_{\mathbf{l}},$$

$$\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_d(\mathbf{k})\rangle=\overline{\langle\psi_d(\mathbf{k})\,|\,\delta h\,|\,\psi_p(\mathbf{k}')\rangle},$$

$$\langle\psi_d(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_d(\mathbf{k})\rangle=\Big\{-\beta e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\,\frac{1}{N}\langle\varphi_d\,|\,\nabla\,|\,\varphi_p\rangle+\beta e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}\,\frac{1}{N}\langle\varphi_p\,|\,\nabla\,|\,\varphi_d\rangle\Big\}\,u_{\mathbf{l}}.$$

Зная матричные элементы возмущения δh, нетрудно записать соответствующий многочастичный гамильтониан в представлении вторичного квантования. Мы сразу же перейдем с помощью канонического преобразования (2) к новым операторам рождения и уничтожения, в которых электронный гамильтониан $\hat{H}_0$ диагонализуется. Мы выпишем явно лишь тот член возмущения δh в представлении вторичного квантования, который содержит операторы η^+, η, поскольку нас интересует лишь часть возмущенного гамильтониана в нижней зоне. Переход к новым операторам ξ, η сводится, согласно (2), к повороту на малый угол $\theta_{\mathbf{k}}$, если $\beta\ll\varepsilon_d-\varepsilon_p(\mathbf{k})$

$$\cos\theta_{\mathbf{k}}\cong\sqrt{1-\beta^2(\varepsilon_d-\varepsilon_p(\mathbf{k}))^2},$$

$$\sin\theta_{\mathbf{k}}=\beta(\varepsilon_p(\mathbf{k})-\varepsilon_d)^{-1}.$$

Знак синуса выбран с таким расчетом, чтобы в нижней зоне оператор $\eta_\sigma(\mathbf{k})$ сводился вблизи уровня Ферми к $b_\sigma(\mathbf{k})$, а вдали от уровня Ферми — к $a_\sigma(\mathbf{k})$. Учет лишь линейной по β части возмущения

$$\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle\,a_\sigma^+(\mathbf{k})\,a_{\sigma'}(\mathbf{k}')+\langle\psi_d(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_p(\mathbf{k})\rangle\,a_\sigma^+(\mathbf{k})\,b_{\sigma'}(\mathbf{k}')+$$

$$+\langle\psi_p(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_d(\mathbf{k})\rangle\,b_\sigma^+(\mathbf{k})\,a_{\sigma'}(\mathbf{k}')+\langle\psi_d(\mathbf{k}')\,|\,\delta h\,|\,\psi_d(\mathbf{k})\rangle\,b_\sigma^+(\mathbf{k})\,b_{\sigma'}(\mathbf{k}')$$

дает всего лишь два члена

$$\frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}}}{N}\,\beta\,\{\langle\varphi_d\,|\,\nabla\,|\,\varphi_p\rangle-\langle\varphi_p\,|\,\nabla\,|\,\varphi_d\rangle\}\,u_{\mathbf{l}}\eta_\sigma^+(\mathbf{k})\,\eta_\sigma(\mathbf{k}').$$

Обозначим через γ комбинацию матричных элементов оператора импульса между функциями Ванье, стоящую в фигурной скобке, и заменим смещение $\mathbf{u}_{\mathbf{l}}$ на соответствующий квантовый оператор

$$\mathbf{u}_{\mathbf{l}}\to\sqrt{\frac{\hbar}{2N}}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{\sqrt{M\omega(\mathbf{q})}}\,[c_{\mathbf{q}}+c_{-\mathbf{q}}^+]\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l}}.$$

Здесь $c_{\mathbf{q}}^+$, $c_{\mathbf{q}}$ — операторы рождения и уничтожения фононов с импульсом $\mathbf{q}$; M — масса иона в ячейке; $\omega(\mathbf{q})$ — частота фононов.

Суммируя по $\mathbf{l}$, получим с учетом условия ортогональности

$$\sum_{\mathbf{l}}e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q})\mathbf{l}}=(2\pi)^3N\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q})$$

следующее выражение для гамильтониана электрон-фононного взаимодействия:

$$H_{\text{el-ph}}=\sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}\sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega(\mathbf{q})}}\,\beta\gamma\eta_\sigma^+(\mathbf{k}+\mathbf{q})\,\eta_\sigma(\mathbf{k})\,(c_{\mathbf{q}}+c_{-\mathbf{q}}^+).\tag{13}$$

Здесь через γ обозначена комбинация матричных элементов оператора импульса на функциях Ванье $\gamma=(\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3)$

$$\gamma_i = \{\langle\varphi_d|\nabla_i|\varphi_p\rangle - \langle\varphi_p|\nabla_i|\varphi_d\rangle\} = 2\,\mathrm{Re}\,\langle\varphi_d|\nabla_i|\varphi_p\rangle.$$

Обычное преобразование Фрелиха [8] приводит к следующему выражению для гамильтониана электронных возбуждений вблизи уровня Ферми в вакуумном состоянии относительно фононов:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_-(k)\,\eta_\sigma^+(\mathbf{k})\,\eta_\sigma(\mathbf{k}) + \frac{|\gamma|^2\beta^2\hbar^2}{2NM}\times$$

$$\times \sum_{\substack{\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{q}\\ \sigma\sigma'}} \frac{1}{[E_-(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E_-(\mathbf{k})]^2 - \hbar^2\omega^2(\mathbf{q})}\,\eta_\sigma^+(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\,\eta_\sigma(\mathbf{k}')\,\eta_{\sigma'}^+(\mathbf{k}+\mathbf{q})\,\eta_{\sigma'}(\mathbf{k}). \quad (14)$$

Отметим, что последовательный учет всех членов, содержащих параметр гибридизации в степенях не выше первой, дал бы наряду с выписанными слагаемыми, содержащими операторы рождения и уничтожения блоховских состояний в нижней зоне, также и соответствующие слагаемые, отвечающие верхней зоне, и смешанные комбинации, отвечающие межзонным переходам. Однако при условии, что энергетическая щель одночастичного гамильтониана, обусловленная гибридизацией, превосходит дебаевскую энергию, смешанные комбинации не дают вклада в притягивательную часть межэлектронного взаимодействия, т. е. электроны из верхней зоны не спариваются с электронами из нижней зоны. Слагаемые же, отвечающие верхней зоне, дают малый вклад из-за незначительного ее заполнения при низких температурах. Последовательный учет вкладов этих членов при вычислении критической температуры может быть проведен на основании уравнений Элиашберга [9, 10]. Мы ограничимся здесь лишь анализом существенной части двухэлектронного гамильтониана в нижней зоне. С помощью стандартных рассуждений теории сверхпроводимости удается записать притягивательную часть четырехфермионного взаимодействия в виде

$$-\frac{|\gamma|^2\beta^2}{2M\omega_D^2 N}\sum_{\mathbf{kq}} \eta_+^+(\mathbf{k}+\mathbf{q})\,\eta_-^+(\mathbf{k}-\mathbf{q})\,\eta_+(\mathbf{k})\,\eta_-(\mathbf{k}). \quad (15)$$

Здесь ω_D — дебаевская частота, знаки $\pm$ фиксируют направление спина.

Существенным отличием рассматриваемого случая от хрестоматийного является асимметричность промежутка энергий, в котором происходит спаривание электронов относительно уровня Ферми ε^F. Действительно, при малых $\beta \sim \varepsilon_p^F - \varepsilon_d \sim 0.1 \div 0.2$ эВ уровень Ферми лежит в нижней гибридной зоне вблизи ее потолка, расстояние до которого может оказаться меньше дебаевской энергии $\hbar\omega_D$. Поэтому и сумма в (15) в этом случае распространяется на значения квазиимпульса, определяемые условием

$$\varepsilon^F - \hbar\omega_D < E_-(\mathbf{k}) < \frac{\varepsilon_f + \varepsilon_d}{2} - \sqrt{\frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_d)^2}{4} + \beta^2} \equiv E_\mu = \max E_-(k). \quad (16)$$

Используя метод спиновой аналогии Андерсона [8], можно получить уравнение для определения температуры T_c сверхпроводящего перехода

$$1 = \frac{\gamma^2\beta^2}{2M\omega_D^2 N}\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_-(\mathbf{k}) - \varepsilon^F}\,\mathrm{th}\,\frac{E_-(\mathbf{k}) - \varepsilon^F}{2T_c k_B}. \quad (17)$$

Здесь суммирование распространяется на значения квазиимпульса, определяемые условием (16). Поскольку функция $x^{-1}\,\mathrm{th}\,x$ монотонно убывает, то

$$1 \geqslant \frac{\gamma^2\beta^2}{2M\omega_D^2 N}\,\frac{1}{E_\mu - \varepsilon^F}\,\mathrm{th}\,\frac{E_\mu - \varepsilon^F}{2T_c k_B}\sum_{\varepsilon^F \leqslant E_-(\mathbf{k})} 1 = \frac{\gamma^2\beta^2}{4M\omega_D^2}\,\frac{1}{E_\mu - \varepsilon^F}\,\mathrm{th}\,\frac{E_\mu - \varepsilon^F}{2T_c k_B}. \quad (18)$$

Здесь использовано, что по определению уровня Ферми

$$2\sum_{\varepsilon^F\leqslant E_-(\mathbf{k})} 1 = N.$$

Неравенство (18) можно разрешить относительно T_c

$$T_c \geqslant \frac{E_\mu - \varepsilon^F}{k_B}\left\{\ln\frac{1+\dfrac{4M\omega_D^2}{\gamma^2\beta^2}\left(E_\mu-\varepsilon^F\right)}{1-\dfrac{4M\omega_D^2}{\gamma^2\beta^2}\left(E_\mu-\varepsilon^E\right)}\right\}^{-1}. \tag{19}$$

Условие применимости последнего неравенства

$$1 > \frac{4M\omega_D^2\left(E_\mu-\varepsilon^F\right)}{\gamma^2\beta^2} \approx \frac{4M\omega_D^2}{\gamma^2}\,\frac{\varepsilon_f-\varepsilon_p^F}{\left(\varepsilon_p^F-\varepsilon_d\right)\left(\varepsilon_f-\varepsilon_d\right)}. \tag{20}$$

При естественных значениях параметров $M\sim10^{-22}$ г, $\omega_D\sim10^{13}\div10^{14}$ с$^{-1}$, $|\gamma|\sim10^8$ см$^{-1}$, $\varepsilon_p^F\sim\varepsilon_f\sim\varepsilon_d\sim1$ эВ, $\beta\sim\varepsilon_f-\varepsilon_p^F\sim0.1\div0.2$ эВ условие (20) выполнено. По формуле (19) критическая температура может достигать 100 К. В случае, когда параметр, оцениваемый в (20), близок к единице, изотопический эффект слабо выражен. Логарифмическая зависимость в (19) приводит к резкому изменению полученной оценки критической температуры при незначительных вариациях параметров модели. В частности, можно ожидать, что при замене в известных керамиках атомов кислорода на атомы фтора уровень Ферми ε_p^F, лишь незначительно поднявшись к потолку ε_f p-зоны, обусловит заметное возрастание критической температуры.

Список литературы

[1] Bednorz J. C., Müller K. M. // Z. Physik. B. 1986. V. 64. P. 189—214.
[2] Lee D. H., Ihm J. // Solid State Commun. 1987. V. 62. N 12. P. 811—829.
[3] Павлов Б. С., Смирнов Н. В. // Проблемы математической физики. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. В. 12. С. 155—164.
[4] Адамян В. М., Даховский А. И. // Препринт ИТФ АН УССР. 88-148-Р. 20 с.
[5] Галайко В. П. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 8. С. 1102—1105.
[6] Евстратов В. В., Павлов Б. С. Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. А. А. Киселева. Л.: Машиностроение, 1990. С. 513—565.
[7] Пастур Л. А., Слюсарев В. А. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 10. С. 1092—1094.
[8] Feynman R. P. Statistical mechanics. A set of textbooks Calif. Inst. of Technology, W. A. Benjamin inc. Adv. Book program readings, 1972.
[9] Элиашберг Г. М. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. С. 735—751; 1960. Т. 38. С. 966—979.
[10] Scalapino D. J. Superconductivity / Ed. R. D. Parks Dekker, 1969. 449 p.

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 24 декабря 1990 г.