

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В ЛЕГИРОВАННЫХ НЕВЫРОЖДЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

*А. И. Агафонов**, *Э. А. Манькин***

*Институт сверхпроводимости и физики твердого тела
Российского научного центра «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 декабря 2002 г.

Анализ известных экспериментальных данных по изменению электронной структуры и положения химического потенциала в зависимости от уровня легирования в сверхпроводящих вольфрамовой бронзе Na_xWO_3 и купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ приводит к выводу о важности исследования общей проблемы сверхпроводимости в примесных зонах легированных невырожденных диэлектриков. Представлена теория сверхпроводимости в примесных зонах легированных невырожденных диэлектриков. Обоснован использованный в теории подход к описанию легированного диэлектрика, основанный на модели Холстейна–Андерсена (Фрелиха–Андерсона) с электронными корреляциями на примесных узлах, случайным образом распределенных в исходной решетке. Для нормальной фазы обнаружен переход диэлектрик–металл, обусловленный затуханием спиновых флуктуаций в легированной системе при увеличении уровня легирования и/или температуры. Особенностью такого перехода является необходимость наличия узких разрешенных зон у исходных диэлектриков. В отличие от теории БКШ, при описании этой необычной сверхпроводимости уравнение для сверхпроводящей щели не возникает. Вместо него для перехода в сверхпроводящее состояние необходимо существование нетривиального решения уравнения для узельных локализованных синглетных бозонов. Их образование является предвестником возникновения заряженных распространенных бозонов в легированной системе. В общем случае в сверхпроводящем состоянии возможны как синглетный, так и триплетный каналы спаривания. Спин-триплетный канал имеет место, только если конечна спектральная плотность спиновых флуктуаций в легированном соединении. В этом случае одночастичные функции Грина недиагональны по спиновому индексу. Представлены результаты исследования фононного механизма сверхпроводимости со спин-синглетным каналом спаривания. Численными методами изучены переход сверхпроводник–металл в легированном соединении, вызванный изменениями температуры и/или уровня легирования, и изотопический эффект. Проведено сравнение полученных результатов с известными данными для ВТСП-материалов.

PACS: 71.38.-k, 74.20.-z

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	395	4. Переход диэлектрик–металл	407
1.1. Сверхпроводящие вольфрамовые бронзы	396	4.1. Нормальные функции Грина	408
1.2. Сверхпроводящие легированные купраты	397	4.2. Численный анализ перехода диэлектрик–металл	409
1.3. Проблема сверхпроводимости в легированных невырожденных диэлектриках	400	4.3. Диэлектрическое состояние	411
2. Модель легированного диэлектрика ..	401	4.4. Температурный переход диэлектрик–металл	413
3. Система уравнений для сверхпроводящего состояния	403	4.5. Индуцированный легированием переход диэлектрик–металл	415

*E-mail: aai@isssp.kiae.ru

**E-mail: edmany@isssp.kiae.ru

4.6. Влияние ширины разрешенной зоны диэлектрика на переход диэлектрик–металл.....	417
5. Анализ триплетного канала спаривания в сверхпроводящем состоянии.....	419
6. Фононный механизм сверхпроводимости.....	420
6.1. Численный анализ перехода сверхпроводник–металл.....	422
6.2. Состояние парамагнитного плохого металла.....	423
6.3. Сверхпроводящее состояние.....	425

6.4. Температурный переход сверхпроводник–металл.....	428
6.5. Индуцированный легированием переход сверхпроводник–металл.....	432
6.6. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от уровня легирования при больших x	434
6.7. Электронные спектры фотоэмиссии.....	435
6.8. Изотопический эффект.....	435
7. Заключение.....	439
Литература.....	441

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие теории сверхпроводимости в металлах в значительной степени стимулировало поиск и построение теории сверхпроводимости в легированных полупроводниках (диэлектриках) [1, 2]. Основанием для этих исследований являлась возможность вырождения диэлектрика при высоких уровнях легирования [1]. Однако, исходя из уравнения БКШ для температуры сверхпроводящего перехода T_c , можно было бы ожидать относительно низких T_c в вырожденных диэлектриках. Это связано с тем, что для них типичны низкие концентрации электронов и плотности электронных состояний при энергии Ферми по сравнению с металлами. Кроме того, при высоких уровнях легирования может быть сильным затухание квазичастиц вблизи поверхности Ферми.

Следует отметить, что вырожденными полупроводниками называют полупроводники, у которых уровень Ферми либо расположен внутри зоны проводимости или валентной зоны, либо находится в непосредственной близости от краев этих зон на расстоянии порядка $k_B T$ [2–4]. В случае невыполнения этих условий для положения уровня Ферми легированный полупроводник (диэлектрик) называют невырожденным. Однако в легированных невырожденных полупроводниках, у которых уровень Ферми лежит в примесных зонах, ферми-газ может быть вырожденным. В вырожденной электронной системе среднее расстояние между частицами, которое уменьшается с ростом уровня легирования, должно быть порядка (или меньше) средней длины волны де Бройля, которая увеличивается при уменьшении температуры T .

По-видимому, первым объектом исследования сверхпроводимости в легированных полупроводниках было соединение SrTiO_3 [5]. Было обнаружено, что в титанате стронция T_c зависит от concentra-

ции носителей заряда. Наиболее высокое значение $T_c = 0.43$ К было получено при легировании этого соединения ниобием [6]. После этого была открыта сверхпроводимость в легированных SnTe и GeTe [7]. В настоящее время известны, по крайней мере, еще два семейства легированных диэлектриков, которые, помимо металлов, также обладают сверхпроводящими свойствами. Переходный металл и кислород являются составными частями этих соединений. К первому семейству оксидных систем, которое получило название вольфрамовых бронз, относятся легированные соединения M_xWO_3 , где M — элементы из I, II и III групп периодической таблицы Менделеева и $0 < x < 1$. Второе семейство составляют слоистые купраты, общим структурным элементом которых являются CuO_2 -плоскости.

Многие известные модели сверхпроводимости в легированных вольфрамовых бронзах и купратах имеют общий фундамент с теорией сверхпроводимости в металлах. Он основан на предположении, что в результате легирования возникают носители заряда, которые не связаны с примесными ионами и могут свободно мигрировать в материале. Это приводит к металлизации материала при его легировании. Например, в Na_xWO_3 валентный электрон натрия не связан с ионом Na^+ и свободно мигрирует в зону проводимости WO_3 . Соответственно, наиболее используемый подход к описанию сверхпроводимости в вольфрамовых бронзах основывался на модели сверхпроводимости в вырожденных полупроводниках (диэлектриках) с вырожденной ферми-системой. В случае купратов полагают, что в результате легирования возникают носители заряда, которые свободно мигрируют в купратные слои, за счет чего меняется число носителей заряда на элементарную ячейку CuO_2 -решетки. В этом случае теоретические результаты по изменению электронной структуры при переменном за-

полнении CuO_2 -решетки сразу же приводят к заключению, что при легировании должна происходить либо металлизация верхней зоны Хаббарда при электронном легировании, либо металлизация первой заполненной зоны исходного диэлектрика при дырочном легировании.

Однако сценарий перехода в сверхпроводящее состояние обязан согласовываться с экспериментальными данными по изменению электронной структуры и положению химического потенциала в зависимости от уровня легирования в сверхпроводящих вольфрамовых бронзах и купратах. Эти результаты имеют принципиальное значение в выборе корректной модели для описания сверхпроводимости в легированных диэлектриках, поскольку они могут прямо указать на ту часть зонной структуры легированного диэлектрика, в которой открывается сверхпроводящая щель. Далее во Введении мы приведем краткий обзор известных экспериментальных результатов для вольфрамовых бронз и купратов, которые указывают на то, что, по крайней мере, Na_xWO_3 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ не являются вырожденными диэлектриками в областях легирования, соответствующих возникновению сверхпроводимости в этих соединениях. Подчеркнем, что для купратов это заключение эквивалентно тому, что при легировании химический потенциал не покидает область диэлектрической щели в исходном ($x = 0$) электронно-коррелированном материале.

1.1. Сверхпроводящие вольфрамовые бронзы

Кристалл WO_3 является диэлектриком со щелью 2.77 эВ [8]. Легированные соединения M_xWO_3 , где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}, \text{Tl}$, кристаллизуются в нескольких различных симметриях в зависимости от уровня легирования, радиуса и валентности иона внедрения [9,10]. В этих материалах структурным элементом является октаэдр WO_6 , а примесные атомы занимают межузельные положения в решетке. Интерес к изучению этих легированных оксидных систем [11–16] вызван тем, что они 1) переходят из диэлектрического состояния в металлическое при определенных значениях степени легирования x ; 2) являются сверхпроводниками в тетрагональной и гексагональной фазах.

Сначала была обнаружена сверхпроводимость в тетрагональной фазе I соединения $\text{Na}_{0.30}\text{WO}_3$

с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 0.5$ К [11]. Дальнейшие исследования показали, что в этой фазе, существующей при $0.2 < x < 0.5$, температура T_c растет с уменьшением уровня легирования почти по экспоненциальному закону, достигая значения $T_c \approx 3$ К на границе структурного перехода при $x = 0.2$ [17]. Важно отметить, что переход диэлектрик–металл также реализуется в этой фазе при $x_{DM} = 0.25$ [18]. При $x < 0.2$ имеет место структурный переход в тетрагональную фазу II, в которой не была обнаружена сверхпроводимость в Na_xWO_3 . Этот структурный переход и различие в тетрагональных фазах обсуждались в [17].

Затем были обнаружены переходы в сверхпроводящее состояние в гексагональной фазе, образованной в результате определенного упорядочения октаэдров WO_6 , в других вольфрамовых бронзах M_xWO_3 , легированных элементами $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}, \text{Tl}$, с критической температурой от 1 до 7 К [11–13, 15].

Были проведены многочисленные эксперименты по изучению свойств в нормальном (диэлектрическом и металлическом) и сверхпроводящем состояниях этих соединений. Однако теоретическое понимание наблюдаемых явлений было весьма противоречивым. Мотт предложил модель [19], согласно которой в Na_xWO_3 натрий является ионизованным и отдает $3s$ -электрон в зону проводимости WO_3 , образованную гибридованными $5d(t_{2g})$ -орбиталями W и $2p$ -орбиталями O. Объяснение перехода диэлектрик–металл основывалось на сильном рассеянии квазичастиц в зоне проводимости и их локализации по Андерсону в поле от разупорядоченного распределения заряда, связанного с ионами Na^+ . Возникновение сверхпроводящего перехода в легированных материалах, по существу, основывалось на теории сверхпроводимости в вырожденных полупроводниках по электрон-фононному механизму [2].

Из всех элементов M, для которых возможно сверхпроводящее состояние в M_xWO_3 , по-видимому, наиболее подробные экспериментальные исследования по изменению электронной структуры и положения химического потенциала в зависимости от уровня легирования были проведены для Na_xWO_3 и $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ [18, 20]. Данные фотоэлектронной спектроскопии показали [18], что в диэлектрическом состоянии соединений при легировании появляется примесная зона в диэлектрической щели исходного материала. В этих примесных состояниях происходит захват уровня Ферми как в

диэлектрическом, так и в металлическом состояниях вблизи перехода диэлектрик–металл. С ростом уровня легирования эта примесная зона начинает перекрываться с зоной проводимости. Несоответствие данных фотоэлектронной спектроскопии для Na_xWO_3 с моделью легированного вырожденного полупроводника обсуждалось также в [20].

Возможность образования сверхпроводящей фазы в поверхностном слое $\text{Na}_{0.05}\text{WO}_3$ при температуре, равной примерно 90 К, была показана в [21]. Было установлено [22], что при низких температурах, $T < 90$ К, температурная зависимость спин-решеточной релаксации в $\text{Na}_{0.05}\text{WO}_3$ качественно следует зависимости, получаемой по теории БКШ, со щелью $\Delta = 160$ К. В работе [21] также приведен фотоэлектронный спектр заполненных состояний в легированном материале. Был представлен широкий пик спектральной плотности при энергии, превышающей верхний край валентной зоны примерно на 1.5 эВ. По-видимому, именно этими состояниями в диэлектрической щели должны определяться физика наблюдаемых явлений.

Таким образом, приведенные выше результаты указывают на то, что Na_xWO_3 не является вырожденным диэлектриком в области легирования, соответствующей на фазовой диаграмме сверхпроводящему состоянию в этом соединении. Возникновение сверхпроводимости в легированном Na_xWO_3 связано с образованием примесных зон в диэлектрической щели исходного кристалла WO_3 . Поэтому корректная модель сверхпроводящего состояния в M_xWO_3 должна приводить к возникновению сверхпроводящей щели в этих примесных зонах. Поскольку при легировании также имеет место переход диэлектрик–металл, эти примесные зоны должны образовываться как распространенными, так и локализованными состояниями.

Мы не нашли подобных исследований по перестройке электронной структуры, вызванной легированием, для других сверхпроводящих вольфрамных бронз M_xWO_3 , где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}, \text{Tl}$. Возможно, что для некоторых из этих элементов валентные электроны слабо связаны с соответствующими ионами примеси и свободно мигрируют в разрешенные зоны исходного диэлектрика, приводя к его вырождению. Однако этот механизм, по-видимому, не может быть универсальным для всех элементов. По крайней мере, в случае натрия этот механизм легирования отсутствует.

1.2. Сверхпроводящие легированные купраты

Сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в легированных купратах появилась теоретическая концепция [23], два из трех положений которой наиболее часто используются в теоретических моделях и в настоящее время. Эти два положения сводятся к следующему [24, 25]: 1) высокотемпературная сверхпроводимость определяется процессами, происходящими в CuO_2 -слоях; 2) легирование поставляет носители заряда, которые свободно мигрируют в эти слои, меняя число носителей заряда на элементарную ячейку CuO_2 -решетки. Эти процессы описываются с помощью модельных гамильтонианов Хаббарда для сильно коррелированной электронной системы в решетке [24, 25]. Второе положение, которое, по сути, определяет механизм легирования в ВТСП-материалах, приводит к сценарию фазовых переходов, контролируемых переменным заполнением купратных плоскостей.

Исходные купраты имеют антиферромагнитное диэлектрическое состояние. При легировании антиферромагнитное упорядочение быстро исчезает, например, для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x \approx 0.02$. Далее с ростом x имеет место плавный переход в состояние плохого металла с высокими T_c . В $d_{x^2-y^2}$ -модели Хаббарда, используемой для описания CuO_2 -плоскостей, при половинном заполнении (легирование отсутствует) возникает диэлектрическое состояние Мотта–Хаббарда, а химический потенциал лежит в диэлектрической щели, появление которой связано с электронными корреляциями на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях меди. В $d-p$ -модели дается полное представление о $3d_{x^2-y^2}$ - и $2p_\sigma$ -орбиталях купратных плоскостей и можно описать исходное диэлектрическое состояние, в котором химический потенциал также лежит в диэлектрической щели. Поскольку в этой модели кроме электронных корреляций на $3d_{x^2-y^2}$ - и $2p_\sigma$ -орбиталях учитывается гибридизация между ними, это диэлектрическое состояние характеризуется щелью, связанной с переносом заряда.

Если использовать предположение, что носители заряда, вводимые легированием в материал, являются свободными, мигрируют в CuO_2 -слои и меняют заполнение на элементарную ячейку этих плоскостей, то предсказания согласно моделям сильно коррелированных электронов по изменению плотности одночастичных состояний и химического потенциала в зависимости от уров-

ня легирования имеют общие особенности. Эти предсказываемые особенности сводятся к следующему [24–30]. При половинном заполнении в плотности одночастичных состояний открывается диэлектрическая щель. Уже при низких уровнях дырочного легирования химический потенциал резко смещается от исходного положения в щели в край нижней зоны Хаббарда (или верхней заполненной зоны в p - d -модели) (см. [24, рис. 53] и [25, рис. 22]). При дальнейшем увеличении степени легирования x химический потенциал μ продолжает смещаться вниз в области нижней зоны Хаббарда, так что $\partial\mu/\partial x < 0$. Этот перескок потенциала $\mu(x)$ через исходную диэлектрическую щель сопровождается существенной реконструкцией плотности состояний в нижней и верхней зонах Хаббарда: исчезает щель в одночастичных состояниях и плотность состояний переходит в единую широкую зону. Однако возникающие состояния в области исходной диэлектрической щели являются незаполненными при дырочном легировании и не имеют места пиннинг химического потенциала μ этими состояниями. При электронном легировании происходит перескок потенциала μ через исходную диэлектрическую щель к краю верхней зоны Хаббарда. Последующая динамика $\mu(x)$ в области этой зоны является очевидной ($\partial\mu/\partial x > 0$, а состояния в области исходной щели полностью заполнены).

Представленная выше динамика изменения одночастичной плотности состояний купратных плоскостей и положения μ с изменением x определила наиболее используемое направление в построении теории высокотемпературной сверхпроводимости. В его основе лежит предположение о том, что при дырочном легировании потенциал μ расположен в области исходно заполненной зоны начального диэлектрического состояния или, другими словами, дырочное легирование приводит к металлизации этой зоны одночастичных состояний купратных плоскостей при их переменном заполнении. Обзор основных моделей, развиваемых в этом направлении для объяснения сверхпроводящих свойств купратов, дан в работе [31]. Различаются они по существу тем, что для электронной подсистемы с учетом особенности поверхности Ферми вводятся различные типы взаимодействия в купратных плоскостях, которые могут привести к куперовскому спариванию.

Однако приведенный выше подход к ВТСП-проблеме не согласуется с известными результатами исследований по изменению плотности одночастичных состояний и положения химиче-

ского потенциала с ростом уровня легирования в купратах. Так, сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости из спектров фотоэмиссии электронов (PES) и инверсной фотоэмиссии (IPES) была получена электронная структура сверхпроводника $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, которая ясно демонстрировала пиннинг химического потенциала электронными состояниями внутри диэлектрической щели (см. [32, рис. 1]). Анализ экспериментальных работ по фотоэлектронной спектроскопии легированных купратов, опубликованных до 1990 года, привел к заключению [33], что 1) при переходе от диэлектрической фазы к проводящей возникает плотность состояний в области диэлектрической щели; уровень Ферми находится в глубине щели, и его положение слабо зависит от уровня легирования; 2) функция заполнения уровней вблизи потенциала μ имеет четко выраженный фермиевский характер; 3) полученные данные о законе дисперсии показывают, что состояния в щели свойственны основному материалу. Позже в обзоре [24] отмечалось, что экспериментально наблюдаемая зависимость величины химического потенциала в купратах от их легирования является необъяснимой с точки зрения теоретических моделей, основанных на вышеприведенных двух положениях концепции Андерсона, для сильно коррелированной электронной системы в CuO_2 -плоскостях при их переменном заполнении [24, с. 815]. Проведенный анализ известных на то время данных по фотоэлектронной спектроскопии приводил к заключению [24] о том, что потенциал μ слабо меняется в зависимости от степени легирования x , оставаясь в энергетической области, соответствующей положению диэлектрической щели исходных купратов как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях. При легировании в области этой щели возникают одночастичные состояния, в которых имеет место пиннинг химического потенциала [34–38]. Именно этими состояниями должна определяться физика фазовых переходов в легированных купратах.

Поскольку фазовая диаграмма в зависимости от легирования ВТСП-материалов включает переходы диэлектрик–сверхпроводник–металл, спектральная плотность, возникающая в исходной диэлектрической щели при легировании, должна определяться вкладом от зон как локализованных, так и распространенных состояний, т. е. ферми-система должна быть двухкомпонентной. Эти зоны в исходной диэлектрической щели можно называть примесными. Отметим, что в диэлектрической фазе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.05$) наблюдается

типичная для легированных диэлектриков проводимость прыжкового характера с переменной длиной прыжка в примесных зонах локализованных состояний [39, 40]. Кроме того, сосуществование сверхпроводимости и локализации показывали результаты исследований эффекта Холла и проводимости [41], а также теплопроводности [42] в легированных купратах при различных степенях легирования x и температурах.

Важно установить, какое соотношение имеет место между этими двумя типами носителей заряда в щели. Это исследовалось в [43] с помощью результатов по оптической проводимости в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Полное число носителей в щелевых состояниях, дающих вклад в фотопроводимость, определялось из правила сумм, а вклад от свободных носителей оценивался по друдевскому пику. В результате были получены оценочные зависимости полного числа носителей и свободных носителей заряда от x (см. [43, рис. 11]). Было установлено, что в щелевых состояниях, возникающих при легировании, число свободных носителей почти на порядок меньше полного числа носителей заряда. Тогда становится ясным, что эффекты локализации играют принципиальную роль (см. [44]) и нельзя ограничиваться приближением однокомпонентной ферми-системы.

Несмотря на имеющиеся надежные данные о сосуществовании локализации и сверхпроводимости, появилось большое число работ, в которых экспериментально получаемые зависимости для легированных купратов анализируются лишь в рамках моделей для однокомпонентной ферми-системы, включающей только распространённые электронные состояния. Так, на основе однокомпонентной модели из результатов ARPES строятся ферми-контуры и проводится анализ их особенностей в зависимости от уровня легирования [34, 44–48]. Учет сосуществования зон локализованных и распространённых состояний вблизи поверхности Ферми существенно изменит картину ферми-контуров и их модификацию при легировании. Насколько известно авторам, разделение вкладов от локализованных и распространённых состояний в фотоэлектронные спектры ранее не проводилось, хотя проявление локализованных состояний в спектрах вблизи поверхности Ферми отмечалось в [35].

Одна из проблем, широко обсуждаемая в последнее время, связана с энергией конденсации сверхпроводящего состояния купратов и возможностью «нарушения» оптического правила сумм [49–53], которое выражает интегральную связь между действительными частями динами-

ческих частотно зависящих проводимостей в нормальном и сверхпроводящем состояниях [54]. Анализ этого правила сумм и его изменение при переходе в сверхпроводящее состояние следует, конечно, проводить после установления корректной модели для легированных купратов и расчета проводимости в зависимости от уровня легирования, ее частотной и температурной зависимостей. Однако как эта задача, так и проблема происхождения высокотемпературной сверхпроводимости до сих пор не решены. Для модели однокомпонентной ферми-системы с сильной электрон-фононной связью было показано, что нарушение оптического правила сумм можно объяснить температурной зависимостью скорости релаксации, определяющей проводимость в нормальном состоянии [55]. Для ферми-системы с перекрывающимися зонами локализованных и распространённых состояний, которая будет представлена ниже, мы не проводили расчетов ее проводимости. В этой модели характерная плотность локализованных состояний существенно больше плотности распространённых состояний вблизи поверхности Ферми и ее проводимость не представляется в виде суммы вкладов от носителей заряда двух типов. Однако известно, что частотно-зависящая проводимость по локализованным состояниям может быть пропорциональна температуре [56], а именно такая зависимость проводимости использована в работе [55].

Теоретические подходы к ВТСП-системам можно также разделить на две группы, различающиеся по пространственному распределению заряда в купратных плоскостях. Модели страйпов (см. работу [57] и ссылки в ней), в которых используется предположение о пространственной неоднородности распределения носителей заряда в CuO_2 -плоскостях при их переменном заполнении, первоначально были предложены для описания тонкой структуры спектра магнитного рассеяния нейтронов в легированных купратах [58, 59]. Тогда возникла простая возможность объяснить наблюдаемое расщепление исходного брэгговского пика при волновом векторе $\mathbf{Q} = \{\pm\pi/a, \pm\pi/a\}$ (a — расстояние между ближайшими атомами меди в плоскости) на четыре пика при $|\mathbf{Q}| \pm \delta$, где $\delta = x$ (см. [57]). Другая возможность описания наблюдаемой тонкой структуры нейтронного пика была продемонстрирована в модели однокомпонентной ферми-системы (только распространённые состояния) с однородным пространственным распределением носителей заряда в купратных плоскостях и существенно анизотропным в пространстве

волновых векторов [60, 61]. Основное положение в этой модели заключалось в существовании в спектрах ВТСП-систем обобщенных сингулярностей Ван Хова, расположенных вблизи волновых векторов $\{\pm\pi/a, 0\}$ и $\{0, \pm\pi/a\}$. Проведенное исследование спиновой восприимчивости, мнимая часть которой пропорциональна сечению магнитного рассеяния нейтронов, позволило объяснить тонкую структуру нейтронного пика без привлечения предположения о страйпах. На возможность существования сингулярностей Ван Хова в электронной плотности указывает анализ фотоэлектронных спектров ARPES для ВТСП-материалов (см. [60, 61]).

Нисколько не отрицая подход, развиваемый в [60, 61], мы хотели бы только отметить ту область электронной структуры, в которой возможные сингулярности плотности могут быть важными для проблемы ВТСП. Согласно представленному выше анализу экспериментальных данных, эта область расположена внутри исходной диэлектрической щели купратов.

С помощью рентгеновской электронной спектроскопии (XPS) зависимость сдвига химического потенциала в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (дырочное легирование) и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (электронное легирование) экспериментально исследовалась в [62, 63]. Было получено, что в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ вплоть до оптимального легирования $x \leq 0.15$ химический потенциал не зависит от x . При дальнейшем увеличении степени легирования x химический потенциал μ сдвигается в сторону первой заполненной зоны ($\partial\mu/\partial x < 0$). Полный сдвиг потенциала μ от $x = 0$ до $x = 0.3$ составлял всего 230 мэВ, что значительно меньше величины диэлектрической щели (см. [63, рис. 3]). На этом же рисунке был также представлен результат для сдвига μ в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (электронное легирование). Химический потенциал сдвигался в сторону первой незаполненной зоны ($\partial\mu/\partial x > 0$), и полный сдвиг μ от $x = 0$ до $x = 0.3$ составлял всего 220 мэВ. Полученные величины сдвигов химического потенциала в этих материалах, которые малы по сравнению с исходной диэлектрической щелью (≈ 2.0 эВ для La_2CuO_4 и ≈ 1.5 эВ для Nd_2CuO_4), показывают, что химический потенциал в этих материалах лежит в исходной диэлектрической щели как в нормальном (диэлектрическом и металлическом), так и в сверхпроводящем состояниях.

Вместе с тем следует отметить, что различные методы фотоэлектронной спектроскопии дают принципиально важный результат, что сдвиг μ мал по сравнению с исходной щелью, хотя зависимости

$\mu(x)$ могут существенно различаться. Так, в [64] для изучения изменений в электронной структуре с легированием в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ использовалась фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES). По положению ступеньки на спектрах при низких температурах и различных x определялся сдвиг $\mu(x)$. Было получено, что при дырочном легировании полный сдвиг μ от $x = 0$ до $x = 0.3$ составлял примерно 100 мэВ, но потенциал μ сдвигался в сторону первой незаполненной зоны ($\partial\mu/\partial x > 0$). Это поведение $\mu(x)$ противоречит данным рентгеновской электронной спектроскопии (XPS) [63]. Это может быть связано с тем, что в рентгеновской электронной спектроскопии важен корректный учет сдвига внутренних уровней при легировании и разрешение по энергии в этом методе существенно хуже, чем в методе фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, в котором, однако, поверхностные состояния материала могут давать существенный вклад в фотоэлектронные спектры. Тем не менее важным для нас является то, что во всей области легирования обе методики дают сдвиги $\mu(x)$, которые малы по сравнению с диэлектрической щелью.

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о том что, по крайней мере, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (дырочное легирование) и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (электронное легирование) химический потенциал остается в области исходной диэлектрической щели. Его сдвиг при легировании мал по сравнению со щелью. Сверхпроводящая щель открывается в примесных зонах, возникающих при легировании. Эти примесные зоны должны образовываться как распространенными, так и локализованными состояниями. То есть ферми-система является двухкомпонентной, причем вблизи химического потенциала концентрация свободных носителей почти на порядок меньше концентрации локализованных носителей заряда.

1.3. Проблема сверхпроводимости в легированных невырожденных диэлектриках

Выше были представлены противоречия между сценарием фазовых переходов, контролируемых переменным заполнением элементарной ячейки диэлектрика, и экспериментальными данными по изменению зонной структуры и положения химического потенциала в зависимости от уровня легирования в сверхпроводящих вольфрамовой бронзе Na_xWO_3 и купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Основной причиной этих противоречий является механизм легирования, предполагаемый в теории фазовых переходов, контролируемых переменным заполнением. Этот механизм легирования сводится к предположению, что носители заряда, вводимые примесью, не связаны с примесными ионами и могут свободно мигрировать в материале.

Отказ от этого предположения приводит к необходимости исследования общей проблемы сверхпроводимости невырожденных легированных диэлектриков. По-видимому, для ВТСП-материалов характерны высокие плотности одночастичных состояний при энергии Ферми и относительно низкие концентрации носителей заряда. Оба этих положения могут выполняться для достаточно узких примесных зон с высокой плотностью состояний. Причем зоны локализованных и распространенных состояний должны сосуществовать вблизи поверхности Ферми. Такая ситуация может реализовываться в примесных зонах легированных диэлектриков.

В настоящем обзоре представлена теория фазовых переходов диэлектрик–металл и сверхпроводник–металл в легированных невырожденных диэлектриках. В разд. 2 обосновывается использованная нами модель легированного соединения. Она включает гамильтониан Холстейна–Андерсона (Фрелиха–Андерсона) с электронными корреляциями на примесных узлах, случайным образом распределенных в исходной решетке. Рассматривается некоторый ансамбль примесных исходно локализованных уровней, которые взаимодействуют с фононным полем и гибридизируются с исходными зонными состояниями диэлектрика. В разд. 3 методом температурных функций Грина получена замкнутая система уравнений для нормального и сверхпроводящего состояний в легированном диэлектрике. Результаты исследования численными методами перехода диэлектрик–металл в примесных зонах легированного соединения, вызванного изменениями температуры и/или уровня легирования, приводятся в разд. 4. Проводится исследование влияния ширины зоны диэлектрика на переход диэлектрик–металл. Показывается, что для обсуждаемого перехода диэлектрик–металл разрешенные зоны исходного диэлектрика должны быть достаточно узкими. Ключевым моментом для сверхпроводящего перехода является образование узельных локализованных бозонов со спином 0, которые являются предвестниками возникновения заряженных распространенных бозонов в легированной системе. В общем случае в сверхпроводящем со-

стоянии возможны как синглетный, так и триплетный каналы спаривания. Анализ триплетного канала спаривания дается в разд. 5. Спин-триплетный канал имеет место, только если параметр, представляющий спиновые флуктуации в легированном диэлектрике, является конечным. Фононный механизм сверхпроводимости со спин-синглетным каналом спаривания приводится в разд. 6. Приводятся результаты исследований численными методами перехода сверхпроводник–металл в легированном соединении, вызванного изменениями температуры и/или уровня легирования, и изотопического эффекта.

Известно, что вплоть до настоящего времени не сделаны окончательные выводы о природе высокотемпературной сверхпроводимости [31]. Поэтому, наряду с детальным изучением механизмов сверхпроводимости по CuO_2 -плоскостям при их переменном заполнении, следует проводить исследования в различных направлениях возможностей образования сверхпроводящего состояния. Здесь, в первую очередь, мы имеем в виду известные исследования по поиску сверхпроводимости в полупроводниках [2]. Однако теперь актуально дать анализ общей проблемы сверхпроводимости в примесных зонах легированных полупроводников на данный момент с учетом роли гибридизации в легированной системе и кулоновских корреляций на примесных орбиталях. Это изучение может быть полезным для поиска новых сверхпроводящих соединений, не обязательно на основе двумерной проводимости в плоскостях. Многие из затронутых в обзоре вопросов потребуют более детальной проработки и уточнения, что, впрочем, является характерным для всех теоретических подходов, развиваемых в настоящее время. В связи с этим представленная в настоящем обзоре теория необычной сверхпроводимости в легированных невырожденных диэлектриках представляет собой одну из возможностей, и именно в этом качестве она предлагается для обсуждения.

2. МОДЕЛЬ ЛЕГИРОВАННОГО ДИЭЛЕКТРИКА

Для рассмотренных выше сверхпроводящих легированных невырожденных диэлектриков фермионная система должна быть двухкомпонентной. Поскольку химический потенциал лежит в области исходной диэлектрической щели нелегированного материала как в нормальном (диэлектрическом и металлическом), так и в сверхпроводящем

состояниях, в этой щели при легировании должны образовываться зоны как распространенных, так и локализованных состояний. Происхождение последних при легировании купратов обсуждалось в литературе [24, 25, 43] и связывалось с апексными и/или межузельными атомами О, например, в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [43, 65–69], либо с атомами легирующей примеси, например, Sr^{2+} при замещении La^{3+} в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [39, 68, 70–73]. Отметим, что исходные многокомпонентные купраты являются, по-видимому, самолегированными с нестехиометричностью порядка 10 % [74].

Поскольку можно ожидать, что в купратах электрон-фононное взаимодействие является сильным, были проведены исследования динамических свойств поляронов малого радиуса в межузельных решеточных поляронных моделях с использованием различных аналитических и численных подходов [75–81]. В наиболее часто используемой поляронной модели рассматриваются туннельные связи между узлами в некоторой периодической решетке и электрон-фононное взаимодействие холстейновского (локальная мода) или фрелиховского типа, приводящее к «встряхиванию» узельных электронов [80]. При этом исходные зонные состояния диэлектрика не учитываются. Одно из возражений против этой модели сводится к тому, что для значений параметров моделей, приемлемых для купратов, зоны распространенных состояний оказываются узкими (большие эффективные массы фермионов, порядка $100m_e$) настолько, что динамические флуктуации разрушают эти зоны [79].

Для возникновения сверхпроводящего состояния необходимо образование распространенных заряженных бозонов. Своеобразным предвестником такого сверхпроводящего состояния могло бы служить образование внутриузельных бозон-фермионных смешанных состояний [82, 83]. Если ввести в рассмотрение некоторый ансамбль таких примесных узлов, случайным образом распределенных в решетке диэлектрика, и учесть перескоки частиц по ансамблю узлов, то одночастичные переходы по узлам приведут к образованию распространенных фермионных состояний [84] (переход диэлектрик–металл при достижении некоторого порогового значения уровня легирования, см. разд. 4), а двухчастичные переходы исходно локализованных заряженных бозонов по узельным состояниям могут привести к образованию распространенных заряженных бозонов [85]. При таком подходе к изучению сверхпроводимости в легированных невырожденных диэлектриках нам

представляется важным учесть именно гибридизацию между примесными исходно локализованными узельными одночастичными состояниями и зонными состояниями диэлектрика. Это взаимодействие уже во втором порядке по матричному элементу гибридизации приводит к перескокам частиц по ансамблю узлов. Во-первых, в отличие от туннельного (или прыжкового) механизма, не возникает экспоненциальная малость, связанная с перекрытием волновых функций на соседних узлах. Во-вторых, известные данные по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показывают, что симметрия волновых функций распространенных одночастичных состояний вблизи поверхности Ферми в легированных ВТСП-материалах близка к симметрии волновых функций исходных купратов вблизи диэлектрической щели [33, 34]. Гибридизация между исходными локализованными узельными состояниями и зонными состояниями диэлектрика дает простую возможность объяснить симметрию волновых функций распространенных состояний в узких примесных зонах.

Химический состав купратных плоскостей не меняется при легировании, как, например, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Гибридизацией $3d$ -Cu и $2p$ -O определяется, в основном, исходная зонная структура вблизи диэлектрической щели. При $x = 0.02$ магнитное упорядочение в этом соединении исчезает и при дальнейшем увеличении x имеют место переходы диэлектрик–сверхпроводник–металл в парамагнитной фазе легированного диэлектрика.

При введении примеси замещения, например, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, атомы La^{3+} в слоях LaO случайным образом замещаются атомами Sr^{2+} . Оба валентных электрона Sr идут на образование валентных связей, и, следовательно, можно ожидать возникновения однократно заполненной примесной орбитали акцепторного типа. Купратный слой CuO_2 в этом соединении находится между двумя промежуточными слоями состава $\text{La}_{1-x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}$. Центры примесных орбиталей расположены вне CuO_2 -плоскости. Взаимодействие примесных орбиталей с зонными состояниями CuO_2 -плоскости приведет к гибридизации между ними. Для простоты мы ограничимся однозонным приближением для плотности состояний в CuO_2 -плоскости. Принимая во внимание сильную анизотропию физических характеристик купратов, мы не будем учитывать перенос заряда вдоль оси $c(z)$, который, однако, приводит к связи между различными структурными ячейками в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

Структура Nd_2CuO_4 является подобной

La_2CuO_4 за исключением позиций атомов O вне CuO_2 -плоскостей. При «электронном легировании» замещение атомов Nd^{3+} атомами Ce^{4+} должно приводить к возникновению однократно заполненного донорного уровня в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. В случае $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ избыточные атомы кислорода могут занимать межузельные позиции вблизи CuO_2 -плоскостей. Тогда все валентные электроны атомов O могут принимать участие в формировании примесных зон.

В вольфрамовых бронзах $5d$ - и $2p$ -орбитали определяют исходную зонную структуру вблизи диэлектрической щели, а примесь щелочных металлов, давая s -состояния, занимает межузельные состояния в тетрагональной или гексагональной фазе. В случае щелочной примеси в M_xWO_3 при легировании возникает ансамбль однократно заполненных примесных орбиталей.

С помощью модели Андерсона–Холдайна для описания легированного полупроводника [75, 84–86] гамильтониан представленной модели можно записать в виде

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{j, \sigma} \varepsilon_0 n_{j\sigma} + \sum_j U n_{j\sigma} n_{j, -\sigma} + \sum_{j, \mathbf{k}, \sigma} \{V_{\mathbf{k}j} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{j\sigma} + \text{H.c.}\} + \sum_{j, \sigma, \lambda} \hbar\Omega_{j\lambda} \xi_{j\lambda} n_{j\sigma} \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda} \hbar\Omega_{\lambda} \left(b_{\lambda}^+ b_{\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.1)$$

Здесь оператор числа частиц $n_{\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}$ относится к исходной валентной зоне диэлектрика с законом дисперсии $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ (мы используем однозонное приближение для диэлектрика); \mathbf{k} — волновой вектор; $\sigma = \uparrow, \downarrow$ — спиновый индекс; оператор числа частиц $n_{j\sigma} = a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$ относится к ансамблю узлов, случайным образом распределенных в исходной решетке диэлектрика; ε_0 — затравочная энергия электронного локализованного состояния на узле; j — номер узла; U — внутриузельная электронная корреляционная энергия; $V_{\mathbf{k}j}$ — матричный элемент гибридизации; $\xi_{j\lambda}$ представляет электрон-фононное взаимодействие; b_{λ}^+ — оператор рождения фонона и $\phi_{\lambda} = b_{\lambda} + b_{\lambda}^+$. В модели Фрелиха λ следует заменить на \mathbf{q} — волновой вектор фонона; в модели холстейновской локальной моды $\lambda = j$.

Решения гамильтониана (2.1) зависят от исходного узельного заполнения $2A = \langle j | n_{j, \uparrow} + n_{j, \downarrow} | j \rangle$. Мы рассматриваем случай одного электрона на примесную орбиталь: $2A = 1$. Полное число примесных узлов $N_s = \sum_j$ представим в виде $N_s = xN_t$, где N_t — полное число состояний в затравочной

зоне диэлектрика, а x будем рассматривать как уровень легирования. Ниже при исследовании сверхпроводимости будем использовать модель Холстейна для электрон-фононного взаимодействия. Результаты, которые будут получены, качественно не изменятся и в случае модели Фрелиха.

3. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ

Будем проводить рассмотрение в термодинамических переменных, где задано полное число фермионов в легированной системе. Это условие позволяет определить химический потенциал μ . В стандартном представлении мацубаровские функции Грина определяются как

$$g_{\sigma\sigma_1}(\nu, \nu_1; \tau - \tau_1) = -\langle T_{\tau} \{ \tilde{a}_{\nu\sigma}(\tau) \tilde{a}_{\nu_1\sigma}(\tau_1) \} \rangle,$$

$$f_{\sigma\sigma_1}^{(+)}(\nu, \nu_1; \tau - \tau_1) = \langle T_{\tau} \{ \tilde{a}_{\nu\sigma}(\tau) \tilde{a}_{\nu_1\sigma}(\tau_1) \} \rangle,$$

где $\nu = j, \mathbf{k}$ и $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по Гиббсу.

В модели Холстейна–Андерсона (2.1) после фурье-преобразования мы получаем первую пару уравнений в сверхпроводящем состоянии:

$$g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, \nu; \omega_n) = g_{\sigma\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) \times \left(\delta_{\mathbf{k}\nu} \delta_{\sigma\sigma_1} + \sum_j V_{\mathbf{k}j} g_{\sigma\sigma_1}(j, \nu; \omega_n) \right), \quad (3.1)$$

$$f_{\sigma\sigma_1}^{(+)}(\mathbf{k}, \nu; \omega_n) = -f_{\sigma\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) \sum_j V_{j\mathbf{k}} f_{\sigma\sigma_1}^{(+)}(j, \nu; \omega_n). \quad (3.2)$$

Здесь $\nu = j_1, \mathbf{k}_1$, $\omega_n = (2n + 1)\pi T$,

$$g_{\sigma\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) = (i\omega_n - \varepsilon_{\mathbf{k}})^{-1}, \quad (3.3)$$

$$f_{\sigma\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) = (i\omega_n + \varepsilon_{\mathbf{k}} - 2\mu)^{-1}. \quad (3.4)$$

В сверхпроводящем состоянии вторую пару уравнений мы получим в двух приближениях, которые также использовались в теории Элиашберга [87]. Из формулы (2.1), например, для нормальной функции Грина получим

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \varepsilon_0 \right) g_{\sigma\sigma_1}(j, \nu; \tau) = -\delta_{j\nu} \delta_{\sigma\sigma_1} - \sum_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}} g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, \nu; \tau) + U \langle T_{\tau} \{ \tilde{a}_{j\sigma}(\tau) \tilde{a}_{j, -\sigma}(\tau) \tilde{a}_{j, -\sigma}(\tau) \tilde{a}_{\nu\sigma_1}(0) \} \rangle + \hbar\Omega_{j\lambda} \langle T_{\tau} \{ \tilde{a}_{j\sigma}(\tau) \tilde{\phi}(\tau) \tilde{a}_{\nu\sigma_1}(0) \} \rangle. \quad (3.5)$$

Для двухчастичных функций Грина в уравнении (3.5) используются приближение среднего поля и затравочная электрон-фононная вершина в неприводимых собственно-энергетических частях (см., например, [87]). Действуя аналогично для аномальной мацубаровской функции Грина, после фурье-преобразования получаем вторую пару уравнений в сверхпроводящем состоянии:

$$\begin{aligned}
 g_{\sigma\sigma_1}(j, \nu; \omega_n) &= g_{\sigma\sigma}^{(0)}(j, j; \omega_n) \times \\
 &\times \left[\delta_{j\nu} \delta_{\sigma\sigma_1} + \sum_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}} g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, \nu; \omega_n) - \right. \\
 &\quad \left. - \left(U g_{\sigma, -\sigma}(j, j; +0) + T(\hbar\Omega\xi)^2 \times \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) g_{\sigma, -\sigma}(j, j; \omega_{n_1}) \right) g_{-\sigma, \sigma_1}(j, \nu; \omega_n) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(U f_{\sigma, -\sigma}(j, j; +0) + T(\hbar\Omega\xi)^2 \times \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) f_{\sigma, -\sigma}(j, j; \omega_{n_1}) \right) f_{-\sigma, \sigma_1}^{(+)}(j, \nu; \omega_n) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(T(\hbar\Omega\xi)^2 \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) f_{\sigma\sigma}(j, j; \omega_{n_1}) \right) \times \right. \\
 &\quad \left. \times f_{\sigma\sigma_1}^{(+)}(j, \nu; \omega_n) \right] \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
 f_{\sigma\sigma_1}^{(+)}(j, \nu; \omega_n) &= \\
 &= f_{\sigma\sigma}^{(0)}(j, j; \omega_n) \left[- \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j} f_{\sigma\sigma_1}^{(+)}(\mathbf{k}, \nu; \omega_n) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(U f_{\sigma, -\sigma}^{(+)}(j, j; +0) + T(\hbar\Omega\xi)^2 \times \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) f_{\sigma, -\sigma}^{(+)}(j, j; \omega_{n_1}) \right) g_{-\sigma, \sigma_1}(j, \nu; \omega_n) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(U g_{-\sigma, \sigma}(j, j; +0) + T(\hbar\Omega\xi)^2 \times \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n + \omega_{n_1}) g_{-\sigma, \sigma}(j, j; \omega_{n_1}) \right) f_{-\sigma, \sigma_1}^{(+)}(j, \nu; \omega_n) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(T(\hbar\Omega\xi)^2 \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) f_{\sigma\sigma}^{(+)}(j, j; \omega_{n_1}) \right) \times \right. \\
 &\quad \left. \times g_{\sigma\sigma_1}(j, \nu; \omega_n) \right]. \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

Здесь использованы обозначения

$$\begin{aligned}
 d^0(\omega_m) &= (i\omega_m - \Omega)^{-1} - (i\omega_m + \Omega)^{-1}, \quad \omega_m = 2m\pi T, \\
 g_{\sigma\sigma}^{(0)}(j, j; \omega_n) &= \left(i\omega_n - \varepsilon_0 - U g_{-\sigma, -\sigma}(j, j; -0) + \right. \\
 &\quad \left. + T(\hbar\Omega\xi)^2 \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) g_{\sigma\sigma}(j, j; \omega_{n_1}) \right)^{-1} \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
 f_{\sigma\sigma}^{(0)}(j, j; \omega_n) &= \\
 &= \left(i\omega_n + \varepsilon_0 + U g_{-\sigma, -\sigma}(j, j; -0) - T(\hbar\Omega\xi)^2 \times \right. \\
 &\quad \left. \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n + \omega_{n_1}) g_{\sigma\sigma}(j, j; \omega_{n_1}) - 2\mu \right)^{-1}. \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Система уравнений (3.1), (3.2), (3.6), (3.7) с учетом определений (3.3), (3.4), (3.8), (3.9) представляет собой замкнутую систему в сверхпроводящем состоянии легированного соединения. При ее решении следует проводить усреднение по случайному распределению узлов $\{\mathbf{R}_j\}$ примесного ансамбля в исходной решетке [84, 88]. Для распространенных фермионных и бозонных состояний (а также для локализованных) эта система сводится к двум подсистемам из восьми уравнений с восемью неизвестными функциями Грина. Решения этих подсистем должны быть согласованы при определении химического потенциала μ . Кроме того, решение полной системы самосогласованно зависит от трех типов параметров, которые определяются функциями Грина для локализованных фермионных и бозонных состояний. Первый из них есть узельное заполнение:

$$A_\sigma = g_{-\sigma, -\sigma}(j, j; -0). \quad (3.10)$$

В общем случае $A_\sigma \neq A_{-\sigma}$ и решение этой системы будет соответствовать магнитной фазе легированного соединения. В этой фазе появится магнитный момент из-за различия в распределении плотности как для локализованных, так и для распространенных состояний, и в их заполнении в двух спиновых подпространствах [89].

Ниже мы ограничимся рассмотрением только парамагнитного состояния, для которого $A_\sigma = A_{-\sigma} = A$. Спектральное разложение функции Грина имеет вид

$$g_{\sigma\sigma}(j, j; \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{loc}^f(\varepsilon) d\varepsilon}{i\omega_n - \varepsilon + \mu}, \quad (3.11)$$

где $\rho_{loc}^f(\varepsilon) \geq 0$ — вещественная плотность одночастичных локализованных состояний на примесный атом, которая имеет нормировку

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}^f(\varepsilon) d\varepsilon = 1. \quad (3.12)$$

Используя (3.10), (3.11) и применяя правило сумм по ω_n [87], получаем

$$A = \lim_{\tau \rightarrow -0} g_{\sigma\sigma}(j, j; \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\rho_{loc}^f(\omega)}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (3.13)$$

Следующий параметр — спин-флуктуационный параметр λ :

$$\lambda = g_{\uparrow\uparrow}(j, j; +0) = [g_{\uparrow\downarrow}(j, j; +0)]^*. \quad (3.14)$$

Он возник в результате выхода из рамок (самосогласованного) приближения Хартри–Фока [86] для электронно-коррелированной системы. Этот параметр связан с недиагональностью функций Грина по спиновой переменной. Используя представление

$$g_{\uparrow\uparrow}(j, j; \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{loc}^{sf}(\varepsilon) d\varepsilon}{i\omega_n - \varepsilon + \mu}, \quad (3.15)$$

где вещественная плотность спиновых флуктуаций имеет свойство

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}^{sf}(\varepsilon) d\varepsilon = 0, \quad (3.16)$$

получаем

$$\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\rho_{loc}^{sf}(\omega)}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (3.17)$$

Последний важный параметр определяется величиной β , квадрат модуля которой дает вероятность нахождения локализованного бозона со спином 0 на j -м узле:

$$\beta = f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j; +0) = [f_{\uparrow\downarrow}(j, j; +0)]^*. \quad (3.18)$$

В отличие от параметров A и λ , которые существуют как для нормального, так и для сверхпроводящего состояний, параметром β определяется возможность возникновения сверхпроводимости в легированном соединении. Используя представление

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j; \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{loc}^{b0}(\varepsilon) d\varepsilon}{i\omega_n - \varepsilon + \mu}, \quad (3.19)$$

где вещественная бозонная спектральная плотность имеет свойство

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}^{b0}(\varepsilon) d\varepsilon = 0, \quad (3.20)$$

получаем

$$\beta = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\rho_{loc}^{b0}(\omega)}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (3.21)$$

Для парамагнитного сверхпроводящего состояния введем собственно-энергетические части:

$$\Sigma_{\pm}^n(\omega_n) = -T(\xi\hbar\Omega)^2 \sum_{n_1} d^0(\omega_n \pm \omega_{n_1}) g_{\sigma\sigma}(j, j; \omega_{n_1}), \quad (3.22)$$

$$\Sigma_{\pm}^f(\omega_n) = -T(\xi\hbar\Omega)^2 \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n \pm \omega_{n_1}) g_{-\sigma\sigma}(j, j; \omega_{n_1}), \quad (3.23)$$

$$\Delta_{\pm}^s(\omega_n) = -T(\xi\hbar\Omega)^2 \sum_{n_1} d^0(\omega_n \pm \omega_{n_1}) f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j; \omega_{n_1}), \quad (3.24)$$

$$\Delta^t(\omega_n) = -T(\xi\hbar\Omega)^2 \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) f_{\sigma\sigma}^{(+)}(j, j; \omega_{n_1}). \quad (3.25)$$

Учитывая (3.10) и (3.22), определения (3.8) и (3.9) приведем к виду

$$g^{(0)}(l, l; \omega_n) = (i\omega_n - \varepsilon_0 - UA - \Sigma_{-}^n(\omega_n))^{-1} \quad (3.26)$$

и

$$f^{(0)}(l, l; \omega_n) = (i\omega_n + \varepsilon_0 + UA + \Sigma_{+}^n(\omega_n) - 2\mu)^{-1}. \quad (3.27)$$

Система уравнений для распространенных состояний в парамагнитной фазе примет вид

$$g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \left(\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} + \sum_j V_{\mathbf{k}j} g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}_1) \right), \quad (3.28)$$

$$g_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_j V_{\mathbf{k}j} g_{\downarrow\uparrow}(j, \mathbf{k}_1), \quad (3.29)$$

$$g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) = g^{(0)}(l, l) \left(\sum_{\mathbf{k}_1} V_{j\mathbf{k}_1} g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) - (\lambda U - \Sigma_-^f) g_{\downarrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) + (\beta U - \Delta_-^s) f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) - \Delta^t f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) \right), \quad (3.30)$$

$$g_{\downarrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) = g^{(0)}(l, l) \left(\sum_{\mathbf{k}_1} V_{j\mathbf{k}_1} g_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) - (\lambda U - \Sigma_-^f) g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) - (\beta U - \Delta_+^s) f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) - \Delta^t f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) \right), \quad (3.31)$$

$$f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) = f^{(0)}(l, l) \times \left(- \sum_{\mathbf{k}_1} V_{\mathbf{k}_1 j} f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) + (\beta U - \Delta_-^s) g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) + (\lambda U - \Sigma_+^f) f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) - \Delta^t g_{\downarrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) \right), \quad (3.32)$$

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) = f^{(0)}(l, l) \times \left(- \sum_{\mathbf{k}_1} V_{\mathbf{k}_1 j} f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) - (\beta U - \Delta_+^s) g_{\downarrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) + (\lambda U - \Sigma_+^f) f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) - \Delta^t g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) \right), \quad (3.33)$$

$$f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \omega_n) = -f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_j V_{j\mathbf{k}} f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}_1; \omega_n), \quad (3.34)$$

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \omega_n) = -f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_j V_{j\mathbf{k}} f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}_1; \omega_n). \quad (3.35)$$

Система уравнений для локализованных состояний в парамагнитной фазе примет вид

$$g_{\uparrow\uparrow}(j, j_1) = g^{(0)}(l, l) \times \left(\delta_{jj_1} + \sum_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}} g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}, j_1) - (\lambda U - \Sigma_-^f) g_{\downarrow\uparrow}(j, j_1) + (\beta U - \Delta_-^s) f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) - \Delta^t f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) \right), \quad (3.36)$$

$$g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}, j) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{\mathbf{k}j_1} g_{\uparrow\uparrow}(j_1, j), \quad (3.37)$$

$$g_{\downarrow\uparrow}(j, j_1) = g^{(0)}(l, l) \times \left(\sum_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}} g_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}, j_1) - (\lambda U - \Sigma_-^f) g_{\uparrow\uparrow}(j, j_1) - (\beta U - \Delta_+^s) f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) - \Delta^t f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) \right), \quad (3.38)$$

$$g_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}, j) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{\mathbf{k}j_1} g_{\downarrow\uparrow}(j_1, j), \quad (3.39)$$

$$f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) = f^{(0)}(l, l) \times \left(- \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j} f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, j_1) + (\beta U - \Delta_-^s) g_{\uparrow\uparrow}(j, j_1) + (\lambda U - \Sigma_+^f) f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) - \Delta^t g_{\downarrow\uparrow}(j, j_1) \right), \quad (3.40)$$

$$f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, j; \omega_n) = -f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{j_1 \mathbf{k}} f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j_1, j; \omega_n), \quad (3.41)$$

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) = f^{(0)}(l, l) \times \left(- \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j} f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, j_1) - (\beta U - \Delta_+^s) g_{\downarrow\uparrow}(j, j_1) + (\lambda U - \Sigma_+^f) f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, j_1) - \Delta^t g_{\uparrow\uparrow}(j, j_1) \right), \quad (3.42)$$

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, j; \omega_n) = -f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{j_1 \mathbf{k}} f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j_1, j; \omega_n). \quad (3.43)$$

Таким образом, восемь уравнений для распространённых фермионных и бозонных состояний (3.28)–(3.35) и восемь уравнений для локализованных состояний (3.36)–(3.43) с учетом введенных собственно-энергетических частей (3.22)–(3.25), определений (3.3), (3.4), (3.26) и (3.27), а также условий для согласованных параметров A (3.13), λ (3.17), β (3.21) и химического потенциала μ , который определяется из условия сохранения полного числа фермионов $(1+x)N_t$, полностью определяют сверхпроводящее состояние в изучаемой модели невырожденного легированного диэлектрика (2.1). В отличие от теории сверхпроводимости в металлах, в этих уравнениях не присутствует уравнение для сверхпроводящей щели. Тем не менее, как мы

увидим, эта щель в плотности одночастичных пространственных состояний откроется в сверхпроводящем состоянии.

Если уравнение (3.21) имеет только тривиальное решение $\beta = 0$, то, как легко видеть, состояние легированного материала является нормальным. В этом состоянии, которое задается согласованными параметрами μ, A, λ , электронная структура определяется только одночастичными нормальными функциями Грина для локализованных и пространственных электронных состояний. Эти нормальные функции Грина имеют полюсы как в области исходной зоны, так и в области исходной диэлектрической щели, где образуются примесные зоны как локализованных, так и пространственных состояний. Выше отмечалось, что образование примесных зон пространственных одночастичных состояний обусловлено гибридизацией, которая приводит к одноэлектронным переходам: исходный примесный узел \rightarrow зонное состояние \rightarrow другой узел \rightarrow зонное состояние и так далее.

Возникновение сверхпроводящего состояния определяется существованием только нетривиального решения $\beta \neq 0$ уравнения (3.21) для аномальной синглетной функции $f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(j, j)$. Такое решение означает образование локализованных бозонов со спином 0. Кроме них, должны также присутствовать и локализованные бозоны со спином 1, как это видно из формул (3.34)–(3.41). И именно этот параметр β задает функции Грина $f_{\downarrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)$ для пространственных заряженных бозонов со спином 0 и $f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)$ для пространственных заряженных бозонов со спином 1 (см. (3.26)–(3.33)). В результате в общем случае сверхпроводящее состояние характеризуется как в синглетном, так и в триплетном каналах спаривания квазичастиц.

Таким образом, в этой теории сверхпроводимости в легированных диэлектриках не возникает уравнение типа БКШ для энергетической щели. Вместо него ключевым уравнением для сверхпроводящего состояния является уравнение (3.21), описывающее образование в легированной системе локализованных бозонов со спином 0. Последние можно рассматривать как предвестники возникновения сверхпроводимости в системе, поскольку вызванные гибридизацией двухквазичастичные переходы по примесному ансамблю — локализованный бозон на каком-либо примесном узле \rightarrow пара связанных квазичастиц $(-\mathbf{k}, \mathbf{k})$ в примесной зоне пространственных состояний \rightarrow локализованный бозон на другом примесном узле и т. д. — могут привести к об-

разованию сверхпроводящего конденсата.

Симметрия легированной системы не включает пространственную инверсию. Поэтому в общем случае сверхпроводящее состояние является смешанным. Это означает, что могут возникнуть как синглетный, так и триплетные каналы спаривания квазичастиц. В разд. 5 будет показана связь между спин-триплетным каналом и спиновыми флуктуациями в легированной системе, т. е. возникновение триплетного канала всегда связано с чисто электронным механизмом образования сверхпроводящего состояния.

Спиновые флуктуации, представляемые параметром λ , затухают с ростом уровня легирования x и/или температуры (разд. 4). В случае $\lambda = 0$ может возникнуть сверхпроводящее состояние за счет чисто фононного механизма (разд. 6). Как мы увидим, в этой модели возникают сверхпроводящие бозоны только с покоящимся центром инерции. Это является следствием усреднения по ансамблю примесных атомов, случайным образом распределенных в исходной решетке. Но сначала мы проведем исследование фазовой диаграммы нормального состояния в зависимости от уровня легирования и температуры.

4. ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ

Наряду с рассмотренными во Введении легированными вольфрамовыми бронзами и купратами, известны два семейства оксидов переходных металлов $R_{1-x}A_xTiO_3$ и $R_{1-x}A_xVO_3$ ($R = La, Nd, Pr, Y$, а A — двухвалентный щелочно-земельный элемент Ca, Sr, Ba), в которых хотя и не обнаружен переход в сверхпроводящее состояние, но при легировании имеет место переход диэлектрик–металл. В обоих концах уровней легирования, $x = 0$ и $x = 1$, эти стехиометрические соединения являются диэлектриками [90]. Исходное диэлектрическое состояние соединений $RTiO_3$ и RVO_3 обусловлено сильными электронными корреляциями (диэлектрики Мотта–Хаббарда). Замещение трехвалентного редкоземельного элемента двухвалентным щелочно-земельным (дырочное легирование) приводит к переходу диэлектрик–металл [90–94]. Этот переход происходит при $x \approx 0.05$ в $La_{1-x}Sr_xTiO_3$, $x \approx 0.35$ в $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ и $x \approx 0.2$ в $La_{1-x}Sr_xVO_3$.

В другом пределе $x = 1$ эти два семейства оксидов переходных металлов $ATiO_3$ и AVO_3 также относятся к диэлектрикам, а замещение щелочно-земельного элемента A^{2+} редкоземельным эле-

ментом R^{3+} (электронное легирование) также приводит к переходу диэлектрик–металл [95, 96]. Этот переход для соединений $R_xBa_{1-x}TiO_3$ с $R = Y, La, Nd$ происходит при $x \approx 0.2-0.3$, а в $La_xSr_{1-x}TiO_3$ — при $x \approx 0.08$.

В недавнем обзоре [25] соединения $R_{1-x}A_xTiO_3$ и $R_{1-x}A_xVO_3$ были отнесены к электронно-коррелированным системам с фазовым переходом, который контролируется переменным заполнением зонной структуры. Структура зон определялась на основе модели Хаббарда, в которой учитывались $3d^1$ -орбитали Ti^{3+} и $2p$ -орбитали кислорода. Полагалось, что легирование приводит к изменению заполнения орбиталей, т. е. теоретический анализ в [25] был основан на двух положениях концепции Андерсона, представленных во Введении.

Следует отметить, что методами фотоэлектронной спектроскопии были получены данные по изменению зонной структуры и положения химического потенциала в соединениях $R_{1-x}A_xTiO_3$ и $R_{1-x}A_xVO_3$ при их легировании [90–94]. Результаты, представленные в этих работах, ясно показывали на образование электронных состояний в области исходной диэлектрической щели. Появление щелевых состояний было обнаружено как при легировании редкоземельными элементами R исходно зонного диэлектрика $ATiO_3$ [95], так и при легировании диэлектрика Мотта $RTiO_3$ щелочно-земельными элементами A [96]. Был сделан вывод [96] о том, что при легировании наблюдаемое изменение спектральной плотности вблизи химического потенциала в области исходной диэлектрической щели противоречит результатам модели Хаббарда. Сценарий реконструкции плотности состояний в модели Хаббарда обсуждался во Введении.

Конечно, в примесных состояниях могут осуществляться различные типы переходов диэлектрик–металл и, в частности, переход Мотта, связанный с перекрытием атомных орбиталей при увеличении уровня легирования. Возможность перехода Мотта в легированных оксидах переходных металлов обсуждалась в [97]. Для этого механизма важен эффективный боровский радиус примесной орбитали a_{eff} . Известна оценка эффективного радиуса для легированных купратов в диэлектрическом состоянии: $a_{eff} = 4-8 \text{ \AA}$ [39, 71, 97–101]. На нижней границе этой оценки, соответствующей поляронам малого радиуса или глубоким примесным уровням с a_{eff} порядка межатомного расстояния, критерий Мотта может не выполняться.

Ниже мы представляем результаты для пред-

сказываемого в модели (2.1) фазового перехода диэлектрик–металл. Этот переход обусловлен открытием псевдощели, возникающей из-за спиновых флуктуаций в легированном соединении, в спектре одночастичных состояний и вызван сильной перестройкой примесных зон локализованных и распространенных состояний при изменении температуры и/или уровня легирования.

4.1. Нормальные функции Грина

Для парамагнитного нормального состояния система уравнений для распространенных состояний (3.28)–(3.35) приводится к виду

$$g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \times \left(\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \delta_{\sigma\sigma_1} + \sum_j V_{\mathbf{k}j} g_{\sigma\sigma_1}(j, \mathbf{k}_1) \right), \quad (4.1)$$

$$g_{\sigma\sigma_1}(j, \mathbf{k}) = g^{(0)}(l, l) \left(\sum_{\mathbf{k}_1} V_{j\mathbf{k}_1} g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) - (\lambda U - \Sigma_-^f) g_{-\sigma, \sigma_1}(j, \mathbf{k}) \right). \quad (4.2)$$

Аналогично из системы уравнений (3.36)–(3.43) для локализованных состояний в нормальной фазе получаем

$$g_{\sigma\sigma_1}(j, j_1) = g^{(0)}(l, l) \left(\delta_{jj_1} \delta_{\sigma\sigma_1} + \sum_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}} g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, j_1) - (\lambda U - \Sigma_-^f) g_{-\sigma, \sigma_1}(j, j_1) \right), \quad (4.3)$$

$$g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, j) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{\mathbf{k}j_1} g_{\sigma\sigma_1}(j_1, j). \quad (4.4)$$

Матричный элемент гибридизации имеет вид

$$V_{\mathbf{k}j} = V_{\mathbf{k}l} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j), \quad (4.5)$$

где \mathbf{R}_j — радиус-вектор примесного j -го центра.

При решении уравнений (4.1), (4.2) и (4.3), (4.4) мы используем следующий подход. Для локализованных состояний уравнение (4.4) представим в виде

$$g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, j) = V_{\mathbf{k}j} g_{\sigma\sigma_1}(j, j) + \sum_{j_1 \neq j} V_{\mathbf{k}j_1} g_{\sigma\sigma_1}(j_1, j). \quad (4.6)$$

Подставляя в (4.6) недиагональный по j матричный элемент $g_{\sigma\sigma_1}(j_1, j)$, определяемый формулой (4.3), и используя (4.6) для $-\sigma\sigma_1$ спиновых матричных элементов функций Грина, мы получим

$$\begin{aligned} & \left(g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) - xN_t V_{\mathbf{k}l}^2 g^{(0)}(l, l) \right) g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, j) + \\ & + (\lambda U - \Sigma_-^f) g^{(0)}(l, l) g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) g_{-\sigma, \sigma_1}(\mathbf{k}, j) = \\ & = V_{\mathbf{k}j} \left(g_{\sigma\sigma_1}(j, j) + (\lambda U - \Sigma_-^f) g^{(0)}(l, l) g_{-\sigma, \sigma_1}(j, j) \right) + \\ & + g^{(0)}(l, l) \sum_{j_1 \neq j} \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j_1} V_{j_1 \mathbf{k}_1} g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}_1, j). \quad (4.7) \end{aligned}$$

При суммировании по j_1 в последнем члене правой части (4.7) следует проводить усреднение по случайному распределению примесных центров. Используя технику конфигурационного усреднения [84, 88], находим

$$\left\langle \sum_{j_1 \neq j, \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j_1} V_{j_1 \mathbf{k}_1} \right\rangle_{av} \propto x \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) = 0$$

и

$$\left\langle \sum_{j_1 \neq j, \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j_1} V_{j_1 \mathbf{k}_1} g(\mathbf{k}_1, j; \omega_n) \right\rangle_{av} \propto x^2.$$

Вычисление последнего члена в правой части (4.7) дает ряд по степеням x , начинающийся с x^2 . В ряде случаев мы учитывали первый член этого ряда и выяснили, что, в целом, плотности состояний меняются слабо при низких уровнях легирования, но в областях энергий, где значения мнимых частей собственно-энергетических частей (3.22) и (3.23) (или, см. ниже, (4.11)) малы, учет этого вклада приводил к появлению отрицательных значений плотности состояний. Полагая относительные уровни легирования такими, что $x^2 \ll 1$, членами с двойными суммами будем пренебрегать.

Уравнение (4.7) представляет собой систему двух уравнений для спиновых матричных элементов функций Грина $g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}, j)$ и $g_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}, j)$. Эта система легко решается. В результате функции Грина выражаются через j -диагональные функции $g_{\uparrow\uparrow}(j, j)$ и $g_{\downarrow\uparrow}(j, j)$. Подставляя эти выражения в (4.3), получим систему двух уравнений для функций Грина $g_{\uparrow\uparrow}(j, j)$ и $g_{\downarrow\uparrow}(j, j)$. Ее решение определяет плотность локализованных состояний и спектральную плотность их спиновых флуктуаций. Аналогичный подход использовался нами при решении системы уравнений (3.28)–(3.35) для распространенных состояний.

Опуская простые, но громоздкие вычисления, приведем окончательные выражения для искомого

функций Грина, определяющих нормальное состояние легированного диэлектрика. Для локализованных состояний получим

$$g_{\sigma\sigma_1}(j, j; \omega_n) = \frac{1}{2} \times \left(g_{loc}(\omega_n; A - \lambda) + (-1)^{\sigma - \sigma_1} g_{loc}(\omega_n; A + \lambda) \right), \quad (4.8)$$

где

$$g_{loc}^{-1}(\omega_n; A \pm \lambda) = h(\omega_n; A \pm \lambda) - \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}l}^2}{g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) - xN_t V_{\mathbf{k}l}^2 h^{-1}(\omega_n; A \pm \lambda)}, \quad (4.9)$$

$$h(\omega_n; A \pm \lambda) = i\omega_n - \varepsilon_0 - U(A \pm \lambda) - \Sigma_-(\omega_n; A \pm \lambda), \quad (4.10)$$

$$\Sigma_-(\omega_n; A \pm \lambda) = -T(\xi\hbar\Omega)^2 \times \sum_{n_1} d^0(\omega_n - \omega_{n_1}) g_{loc}(\omega_{n_1}; A \pm \lambda). \quad (4.11)$$

Для распространенных состояний получим

$$g_{\sigma\sigma_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) = \frac{1}{2} \left(g_{ext}(\mathbf{k}; \omega_n; A - \lambda) + (-1)^{\sigma - \sigma_1} g_{ext}(\mathbf{k}; \omega_n; A + \lambda) \right), \quad (4.12)$$

где

$$g_{ext}^{-1}(\mathbf{k}; \omega_n; A \pm \lambda) = g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) - \frac{xN_t V_{\mathbf{k}l}^2}{h(\omega_n; A \pm \lambda) - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}l}^2 g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n)}. \quad (4.13)$$

4.2. Численный анализ перехода диэлектрик–металл

Для вычислений мы выбрали модель симметричной валентной зоны с плотностью \mathbf{k} -состояний на спин

$$\rho^{(0)}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{N_t}{\pi D_b^2} [D_b^2 - \varepsilon^2]^{1/2}, & |\varepsilon| \leq D_b, \\ 0, & |\varepsilon| > D_b. \end{cases} \quad (4.14)$$

Здесь $2D_b$ — ширина валентной зоны, N_t — полное число состояний в зоне.

Аналитическое продолжение мацубаровских функций Грина в верхнюю часть комплексной плоскости ω позволяет получить фурье-компоненты запаздывающих временных функций Грина при

конечных температурах. Последние позволяют найти спектральные плотности

$$\begin{aligned} \rho_{loc}(\omega; A \pm \lambda) &= \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} g_{loc}(\omega_n; A \pm \lambda)|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i0}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A \pm \lambda) &= \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} g_{ext}(\mathbf{k}; \omega_n; A \pm \lambda)|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i0}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Функции (4.15) определяют плотность локализованных состояний на спин на примесный атом:

$$\rho_{loc}^f(\omega) = \frac{1}{2} (\rho_{loc}(\omega; A - \lambda) + \rho_{loc}(\omega; A + \lambda)) \quad (4.17)$$

и соответствующую спектральную плотность спиновых флуктуаций:

$$\rho_{loc}^{sf}(\omega) = \frac{1}{2} (\rho_{loc}(\omega; A - \lambda) - \rho_{loc}(\omega; A + \lambda)). \quad (4.18)$$

Кроме того, аналитически продолженные собственнo-энергетические части (4.11) с дискретного множества точек на всю верхнюю полуплоскость ω также определяются функциями (4.15):

$$\begin{aligned} \Sigma_-(\omega_n; A \pm \lambda) &= (\xi\Omega)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}(x, A \pm \lambda) dx \times \\ &\times \left[\frac{n(\mu - x) + N}{\omega - x - \Omega + i\gamma} + \frac{n(x - \mu) + N}{\omega - x + \Omega + i\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Здесь $N = 1/(\exp(\Omega/T) - 1)$, а положительная константа γ в расчетах полагалась конечной, так что $\gamma \ll \Omega$. Конечной величиной γ можно описать затухание фононов.

Подставляя (4.17) в (3.13), для A получаем интегральное уравнение

$$A = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\rho_{loc}(\omega; A - \lambda) + \rho_{loc}(\omega; A + \lambda)}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (4.20)$$

Из (3.17) и (4.18) находим интегральное уравнение для λ :

$$\lambda = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\rho_{loc}(\omega; A - \lambda) - \rho_{loc}(\omega; A + \lambda)}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (4.21)$$

Функции (4.16) определяют плотность распространенных состояний

$$\begin{aligned} \rho_{ext}^f(\omega) &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A - \lambda) + \rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A + \lambda)) \end{aligned} \quad (4.22)$$

и соответствующую спектральную плотность спиновых флуктуаций:

$$\begin{aligned} \rho_{ext}^{sf}(\omega) &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A - \lambda) - \rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A + \lambda)). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Из условия сохранения полного числа фермионов получаем уравнение для нахождения химического потенциала μ в легированном соединении:

$$\frac{1+x}{2} N_t = x N_t A + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{ext}^f(\omega) d\omega}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (4.24)$$

Поскольку спектральная плотность (4.16) имеет свойство

$$\int d\omega \rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A \pm \lambda) = 1,$$

можно получить $N_t = 2 \int \rho_{ext}^f(\omega) d\omega$. С учетом последнего уравнение (4.24) для химического потенциала сводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} + \frac{1}{x N_t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{ext}^f(\omega) d\omega}{\exp\left(\frac{\mu - \omega}{T}\right) + 1} &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{loc}^f(\omega) d\omega}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Выражение в правой части (4.25) есть A . Поэтому всегда $A > 1/2$.

Полюсы запаздывающих функций Грина как для локализованных, так и для распространенных электронных состояний лежат как в области исходной зоны, так и в щели. Ниже будут представлены плотности состояний, нормированные на концентрацию атомов примеси. Так, распространенные состояния будут характеризоваться плотностью на спин на примесный атом

$$\frac{1}{xN_t} \rho_{ext}^f(\omega). \quad (4.26)$$

Для того чтобы ясно показать влияние легирования на плотность распространенных состояний в валентной зоне, в этой области спектра мы вводим изменение плотности состояний

$$\Delta \rho_{ext}^f(\omega) = \frac{1}{xN_t} \left(\rho_{ext}^f(\omega) - \rho^{(0)}(\omega) \right). \quad (4.27)$$

В полученных выражениях для функции Грина используем замену

$$V_{kl} = V_k N_t^{-1/2},$$

где V_k имеет размерность энергии. При вычислениях V_k полагалось не зависящим от \mathbf{k} .

Выражение для электронной энергии на примесный атом имеет вид

$$E_{el}(T, x) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \left(\rho_{ext}^f(\omega) + \rho_{loc}^f(\omega) \right) d\omega}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1} - U(A^2 - \lambda^2).$$

Таким образом, шесть констант D_b , ε_0 , V_k , U , Ω и $\xi\Omega$ с размерностью энергии полностью определяют модель (2.1). Ее решение для нормального парамагнитного состояния зависит от трех самосогласованных параметров A , λ и μ . Эти параметры находятся из трех интегральных уравнений (4.20), (4.21) и (4.25). В два из этих уравнений, (4.20) и (4.21), входят две спектральные плотности $\rho_{loc}(\omega; A \pm \lambda)$, а в (4.25) также и $\rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A \pm \lambda)$. Функции $\rho_{loc}(\omega; A \pm \lambda)$ находятся из интегрального уравнения (4.15) с учетом (4.9), (4.10) и определения собственно-энергетических частей (4.11) или (4.19). Функции $\rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A \pm \lambda)$ находятся из решения уравнения (4.16) с учетом определений (4.13), (4.10) и (4.11). Последние величины, (4.11), в свою очередь определяются величинами $\rho_{loc}(\omega; A \pm \lambda)$.

Для решения полученной системы уравнений при конечных температурах использовалась итерационная процедура. Погрешность в полном числе состояний не превышала 10^{-3} на примесный атом. Итерации проводились до тех пор, пока абсолютное изменение самосогласованных параметров для двух последних итераций не становилось меньше 10^{-5} . Точность вычислений ухудшалась при увеличении степени легирования x . Для заданной величины x имелся оптимум по точности при некоторой температуре. При отходе от этой температуры точность вычислений ухудшалась.

4.3. Диэлектрическое состояние

Причиной возникновения диэлектрического состояния в легированном соединении при низких уровнях легирования и температурах являются спиновые флуктуации, представляемые параметром λ в полученном решении (4.8)–(4.13). На рис. 1 сплошные кривые представляют электронную структуру нормального состояния легированного соединения при $x = 0.03$ и температуре $T = 40$ К. В расчетах использовалась исходная зона диэлектрика в виде (4.14) с ее полушириной $D_b = 1.5$ эВ, а затравочный примесный уровень лежал в этой зоне на 0.2 эВ ниже ее верхней границы при 1.5 эВ. Были получены значения $\lambda = 0.352$ и $A = 0.598$.

Зависимость $\rho_{loc}^f(\omega)$ (сплошная кривая на рис. 1а) показывает плотность локализованных состояний и, соответственно, $\rho_{ext}^f(\omega)$ (сплошная кривая на рис. 1б) — одночастичную плотность распространенных состояний на спин на примесный атом как в области исходной валентной зоны, так и в области исходной диэлектрической щели. Отметим многопиковую структуру, вызванную многофононными процессами, в плотностях состояний $\rho_{loc}^f(\omega)$ и $\rho_{ext}^f(\omega)$ вблизи химического потенциала μ . Положение μ показано стрелкой на рис. 1, и оно выше верхнего края исходной валентной зоны диэлектрика приблизительно на 0.5 эВ.

Как показано на рис. 1, в примесных зонах в локализованных и распространенных состояниях открывается диэлектрическая щель, в которой расположен химический потенциал. Мы будем называть ее псевдощелью Δ_p . Согласно численным расчетам ее величина может быть различной для локализованных и распространенных состояний. Для использованных параметров и при $x = 0.03$ и температуре $T = 40$ К значение псевдощели приблизительно одинаково для обоих типов носителей заряда. Поскольку плотность локализованных состояний существенно превышает плотность распространенных состояний вблизи химического потенциала, мы будем отсчитывать псевдощель по положению максимумов плотностей локализованных состояний. Она равна $\Delta_p = 146$ мэВ (рис. 1).

Плотность распространенных состояний в исходной зоне диэлектрика существенно меняется. На вставке рис. 1б представлено изменение этой плотности $\Delta \rho_{ext}^f(\omega)$. Вблизи верхнего края зоны $\Delta \rho_{ext}^f < 0$ и, соответственно, плотность распространенных состояний значительно ниже затравочной $\rho^{(0)}(\omega)$. Вблизи нижнего края зоны $\Delta \rho_{ext}^f > 0$, и здесь плотность распространенных состояний боль-

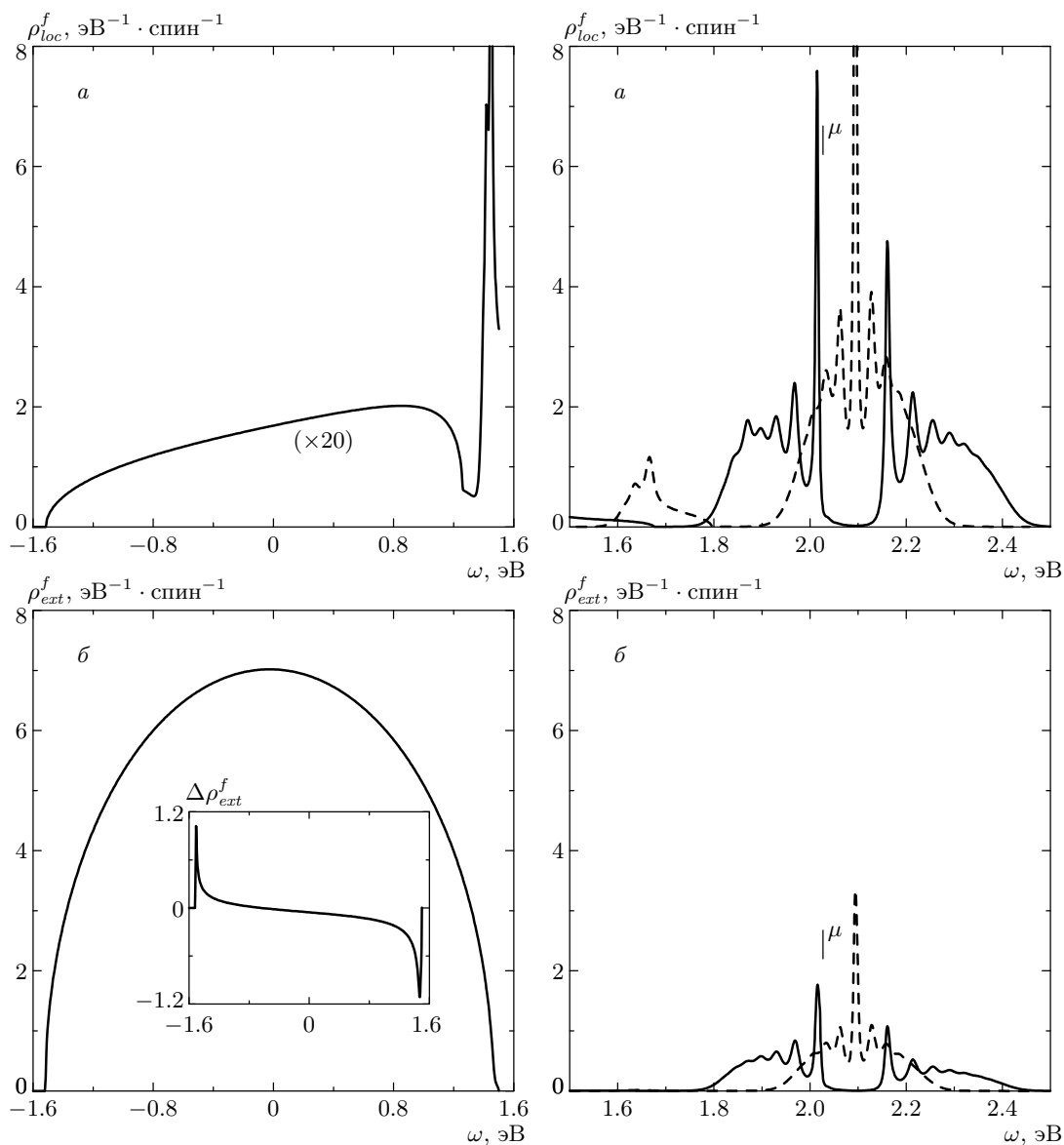


Рис. 1. Электронная структура спин-флуктуационного диэлектрического состояния при $x = 0.03$ и $T = 40$ К (сплошные кривые): спектральные плотности локализованных состояний (а) и распространённых состояний (б). Штриховой кривой показана электронная структура в области исходной диэлектрической щели в состоянии плохого металла, полученная при $\lambda = 0$. Параметры: $D_b = 1.5$ эВ, $\varepsilon_0 = D_b - 0.2$ эВ, $V_k = 1.2$ эВ, $U = 0.6$ эВ, $\xi = 5$, $\hbar\Omega = 20$ мэВ и $\gamma = 0.2\hbar\Omega$

ше затравочной. Изменение полного числа распространённых состояний в области исходной зоны оказывается отрицательным. Для представленного результата на рис. 1 это изменение равно -0.215 состояний на спин на примесный атом. Также в этой области появляется зона локализованных состояний, которая показана увеличенной в 20 раз на рис. 1а. Полное число этих состояний до исходной границы валентной зоны D_b равно 0.243 на спин на примес-

ный атом.

Уменьшение полного числа распространённых состояний в области исходной валентной зоны связано с тем, что часть этих состояний отщепляется от исходной зоны и формирует две примесные зоны распространённых состояний в области исходной диэлектрической щели (рис. 1б). Полное число этих состояний во всей щели равно 0.215 состояний на спин на примесный атом. Эти две зоны определя-

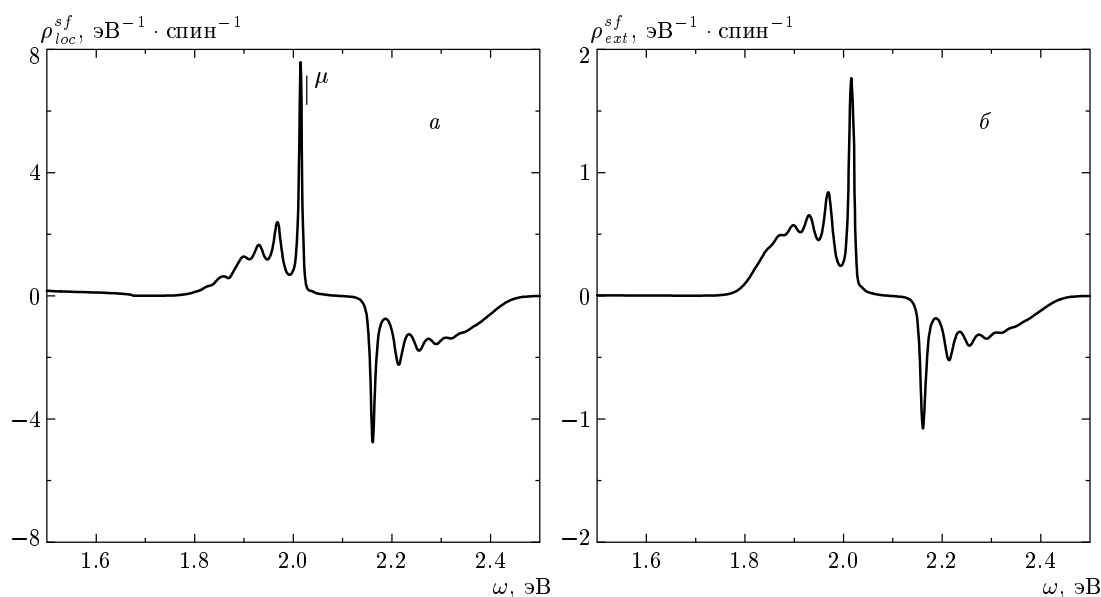


Рис. 2. Плотности спиновых флуктуаций для локализованных (а) и распространенных (б) состояний вблизи химического потенциала в диэлектрическом состоянии при $x = 0.03$ и $T = 40$ К (рис. 1). Параметры те же, что и для рис. 1

ются спектральными плотностями $\rho_{ext}(\mathbf{k}; \omega; A \pm \lambda)$ (4.16) с учетом (4.13) и (4.10), (4.11). При $x = 0.03$ и $T = 40$ К вблизи химического потенциала эти две зоны разделены псевдощелью. По этой же причине появляется щель в спектре примесных зон локализованных состояний. Эта спектральная плотность определяется величинами $\rho_{loc}(\omega; A \pm \lambda)$ (4.15) с учетом формул (4.9), (4.10). Полное число этих состояний во всей щели равно 0.757 состояний на спин на примесный атом. В результате в плотностях одночастичных состояний возникает псевдощель, а нормальное состояние является диэлектрическим.

В области исходной валентной зоны соответствующие пары спектральных плотностей всегда существенно перекрыты, и отдельно мы их не приводим.

Для того чтобы ясно показать роль спиновых флуктуаций в образовании диэлектрического состояния, на рис. 1 мы также привели рассчитанные плотности состояний (штриховые кривые), положив $\lambda = 0$. В результате псевдощель в спектральных плотностях отсутствует, а соединение находится в состоянии плохого металла, когда на поверхности Ферми сосуществуют зоны как локализованных, так и распространенных состояний, причем полное число локализованных фермионов в несколько раз больше числа распространенных. Химический потенциал в этом состоянии лежит на наибольших пиках плотностей локализованных и распространенных со-

стояний и отчетливо видно понижение μ для диэлектрического состояния.

В состоянии плохого металла электронная энергия $E_{el} = 0.953$ эВ на примесный атом, тогда как диэлектрическое состояние имеет $E_{el} = 0.932$ эВ на примесный атом. Следовательно, спиновые флуктуации, вызывающие открытие диэлектрической щели, приводят к понижению электронной энергии. Поэтому из двух состояний реализуется диэлектрическое состояние, индуцированное спиновыми флуктуациями. Их плотности для локализованных ρ_{loc}^{sf} и распространенных состояний ρ_{ext}^{sf} вблизи химического потенциала представлены на рис. 2 (в области исходной валентной зоны также имеется их конечная спектральная плотность, но здесь она не представлена). Средние значения спектральных плотностей спиновых флуктуаций по всему энергетическому интервалу, где они определены, равны нулю (см. (3.16)). Набор величин λ в интегральном выражении (4.21) с учетом (4.18) определяется, в основном, положительной частью ρ_{loc}^{sf} , представленной на рис. 2, тогда как вклад в λ от отрицательной части этой спектральной плотности подавлен функцией распределения Ферми.

4.4. Температурный переход диэлектрик–металл

Для фиксированного уровня легирования при увеличении температуры параметр λ и псевдощель

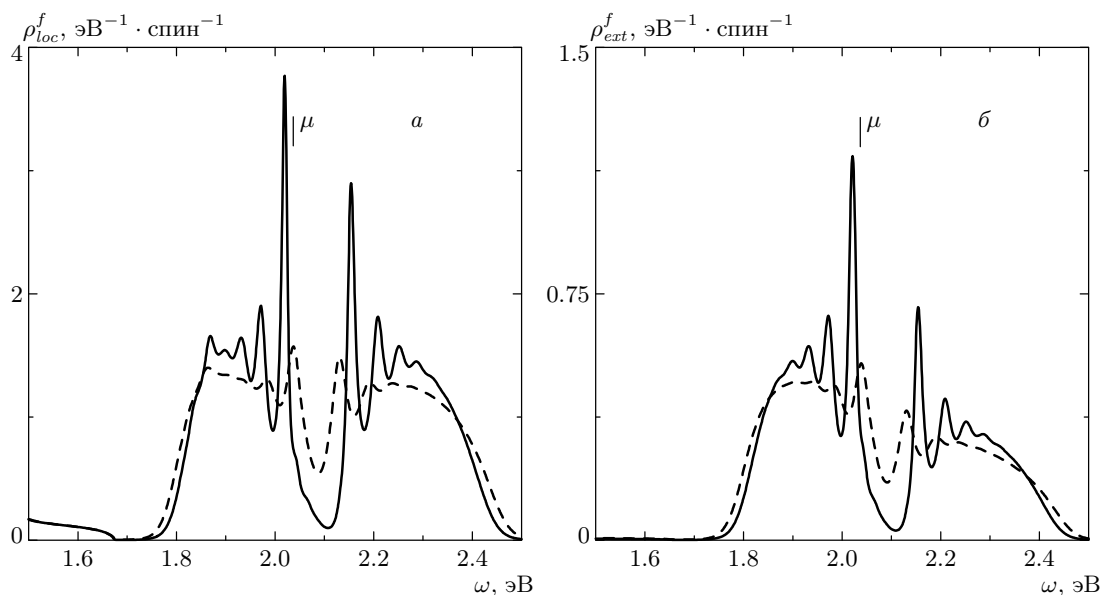


Рис. 3. Температурное изменение электронной структуры около химического потенциала вблизи перехода диэлектрик–металл. Сплошные кривые показывают плотности локализованных (а) и распространенных (б) состояний вблизи псевдощели при $T = 80$ К. Штриховые кривые представляют электронную структуру металлического состояния при $T = 150$ К. Параметры и уровень легирования x те же, что и для рис. 1

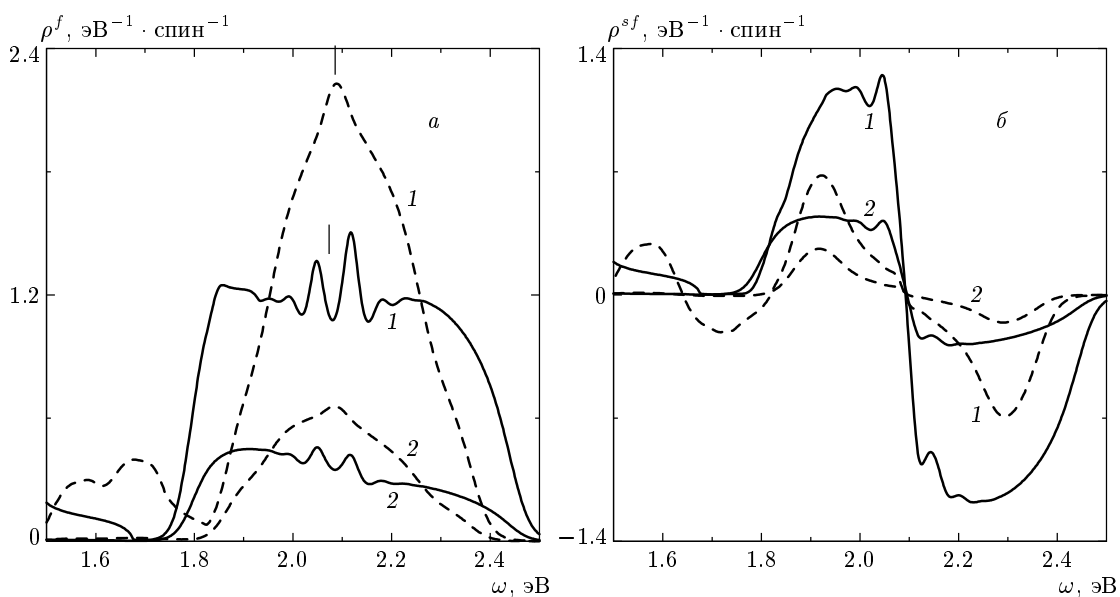


Рис. 4. Электронная структура (а) и спектральная плотность спиновых флуктуаций (б) в состоянии плохого металла при $T = 180$ К (сплошные кривые) и $T = 250$ К (штриховые кривые). Локализованные состояния представлены кривыми 1, распространенные состояния — кривыми 2. Параметры и уровень легирования x те же, что и для рис. 1

уменьшаются, а плотность распространенных состояний плавно растет в области псевдощели. Такое поведение спектральной плотности приводит к температурному переходу диэлектрик–металл.

При $x = 0.03$ и приведенных выше параметрах щель в плотности распространенных состояний сохраняется до температуры $T \approx 70$ К. Явления переноса заряда будут характеризоваться некоторой

энергией активации. При больших температурах эта плотность оказывается конечной во всей области псевдощели, в которой расположен химический потенциал, и можно ожидать перехода к проводимости металлического типа. Однако явления переноса останутся существенно отличными от тех, которые присущи металлам, поскольку здесь зоны локализованных и распространенных состояний сосуществуют на поверхности Ферми.

На рис. 3 сплошными кривыми представлены плотности локализованных (*a*) и распространенных (*b*) состояний вблизи псевдощели при $T = 80$ К и том же уровне легирования $x = 0.03$. Здесь $\lambda = 0.350$ и $A = 0.597$. В области псевдощели плотность распространенных состояний уже конечна. Однако вблизи μ (рис. 3) эта плотность приблизительно в три раза меньше плотности локализованных состояний. Величина $\Delta_p = 134$ мэВ, что меньше на 12 мэВ ее значения при $T = 40$ К.

С ростом температуры параметр λ уменьшается, а две зоны локализованных состояний сближаются и перекрываются друг с другом. Аналогичное поведение имеет место и для двух зон распространенных состояний. Штриховыми кривыми на рис. 3 показаны электронная структура металлического состояния при $T = 150$ К. Были получены значения $\lambda = 0.345$ и $A = 0.596$. Химический потенциал μ в этом состоянии на 27 мэВ больше показанного на рис. 3 для $T = 80$ К. Плотности состояний становятся более сглаженными, но еще можно говорить о псевдощели $\Delta_p = 94$ мэВ, которая проявится в особенностях фотоэлектронных спектров.

Изменение электронной структуры металлического состояния легированного соединения при дальнейшем увеличении температуры представлено на рис. 4. Здесь плотности локализованных состояний (кривые 1 на рис. 4*a*) и распространенных состояний (кривые 2 на рис. 4*a*) показаны сплошными кривыми для $T = 180$ К и штриховыми кривыми для $T = 250$ К. Было получено, что при $T = 180$ К спин-флуктуационный параметр $\lambda = 0.329$, а соответствующие плотности спиновых флуктуаций показаны сплошными кривыми 1 и 2 на рис. 4*b*. Важно отметить, что хотя при температурах выше 180 К псевдощель исчезает (рис. 4), спиновые флуктуации сохраняются в металлической фазе до значительно больших температур. Это ясно продемонстрировано штриховыми кривыми 1 и 2 на рис. 4*b*, которые представляют спектральные плотности спиновых флуктуаций при $T = 250$ К. Для этого состояния $\lambda = 0.091$.

Таким образом, температурный переход диэлек-

трик–металл имеет следующие особенности. При низких уровне легирования и температуре легированное соединение находится в диэлектрическом состоянии, индуцированном спиновыми флуктуациями. Это состояние характеризуется псевдощелью в плотностях локализованных и распространенных состояний. Химический потенциал лежит в псевдощели. Перенос заряда в этом состоянии будет иметь активационную зависимость, причем энергия активации будет зависеть от T .

С ростом температуры спиновые флуктуации затухают (рис. 5*a*), псевдощель уменьшается (рис. 5*b*), а плотность как локализованных, так и распространенных состояний растет в области псевдощели (рис. 1–4). Этим определяется плавный, непрерывный переход в состояние с металлическим типом проводимости. Сначала, уже в металлической фазе, исчезает провал вблизи μ в плотностях локализованных и распространенных состояний. При этом данные фотоэлектронной спектроскопии могут трактоваться как схлопывание псевдощели (рис. 5*b*). Затем происходит затухание спиновых флуктуаций в легированном соединении (рис. 5*a*). Химический потенциал растет с ростом T , и его сдвиг составил 60 мэВ при изменении температуры от 40 до 250 К (рис. 5*e*).

Однако это металлическое состояние является необычным, по крайней мере, по следующим двум причинам. Во-первых, на поверхности Ферми сосуществуют зоны локализованных и распространенных состояний, причем плотность локализованных состояний значительно превышает плотность распространенных состояний. Поэтому в таком состоянии плохого металла можно ожидать аномальные транспортные свойства по сравнению со свойствами обычных металлов. Во-вторых, в этом состоянии одночастичные функции Грина недиагональны в спиновом подпространстве. Наличие спиновых флуктуаций может привести к особенностям в поведении спиновой восприимчивости легированного соединения.

4.5. Индуцированный легированием переход диэлектрик–металл

Здесь мы приведем результаты расчета по изменению электронной структуры вблизи химического потенциала в зависимости от уровня легирования x при фиксированной температуре $T = 40$ К. При $x = 0.03$ легированное соединение находится в диэлектрическом состоянии (рис. 1 и 2). При увеличении уровня легирования параметр λ и псевдощель

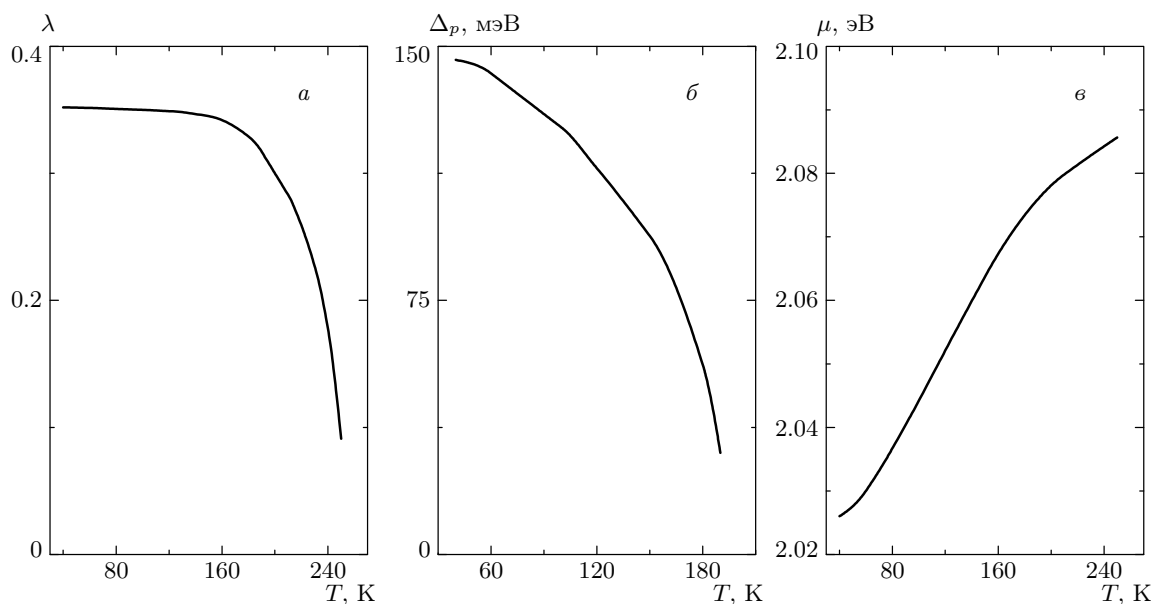


Рис. 5. Температурные зависимости спин-флуктуационного параметра (а), псевдощели (б) и химического потенциала (в). Параметры и уровень легирования x те же, что и для рис. 1

уменьшаются, а плотность распространенных состояний плавно растет в области псевдощели. Это приводит к индуцированному легированием переходу диэлектрик–металл.

На рис. 6а, б сплошные кривые представляют электронную структуру нормального состояния легированного соединения при $x = 0.05$. Параметр $\lambda = 0.317$ существенно уменьшился, а $A = 0.605$ увеличился по сравнению с их значениями при $x = 0.03$. В области псевдощели плотность распространенных состояний конечна, но является малой по сравнению с плотностью локализованных состояний на уровне химического потенциала. Псевдощель, определенная по положению пиков в плотностях состояний, $\Delta_p = 129$ мэВ.

С ростом x две зоны локализованных состояний и две зоны распространенных состояний смещаются вправо и попарно сближаются друг с другом. При этом увеличивается перекрытие двух пар зон. В результате величины λ и Δ_p уменьшаются, а плотность состояний в псевдощели растет. Штриховыми кривыми на рис. 6 показана электронная структура металлического состояния при $x = 0.1$. Были получены значения $\lambda = 0.231$ и $A = 0.616$. Химический потенциал μ в этом состоянии на 41 мэВ больше показанного на рис. 6 для $x = 0.05$. Представленный на рис. 6 провал в плотностях состояний с его характерной шириной $\Delta_p = 90$ мэВ для $x = 0.1$, по-видимому, еще может проявиться в фо-

тоэлектронных спектрах.

При больших уровнях легирования псевдощель в плотностях состояний быстро исчезает. Спиновые флуктуации сохраняются в металлической фазе до значительно больших x . При $x = 0.15$ для локализованных состояний имеется псевдощель $\Delta_p = 32$ мэВ, но в спектральной функции для распространенных состояний она отсутствует. Однако спиновые флуктуации присутствуют для обоих типов состояний и $\lambda = 0.148$.

Таким образом, при фиксированной температуре увеличение уровня легирования приводит к плавному переходу диэлектрик–металл. При этом сначала исчезает псевдощель в плотностях состояний вблизи химического потенциала (рис. 7а). Затем, при больших x , затухают спиновые флуктуации (рис. 7б). Соответственно, $\lambda \rightarrow 0$, а легированное соединение переходит в состояние парамагнитного плохого металла, в котором на поверхности Ферми сосуществуют зоны локализованных и распространенных состояний, причем плотность локализованных состояний значительно превышает плотность распространенных состояний (рис. 6). Химический потенциал растет с ростом T , и его сдвиг составил 155 мэВ при изменении уровня легирования от 0.03 до 0.21 (рис. 7в). Мы также приведем зависимость электронной энергии на примесный атом E_{el} от x (рис. 7г). Хотя E_{el} уменьшается с ростом уровня легирования, произведение $x E_{el}$ растет с ростом x .

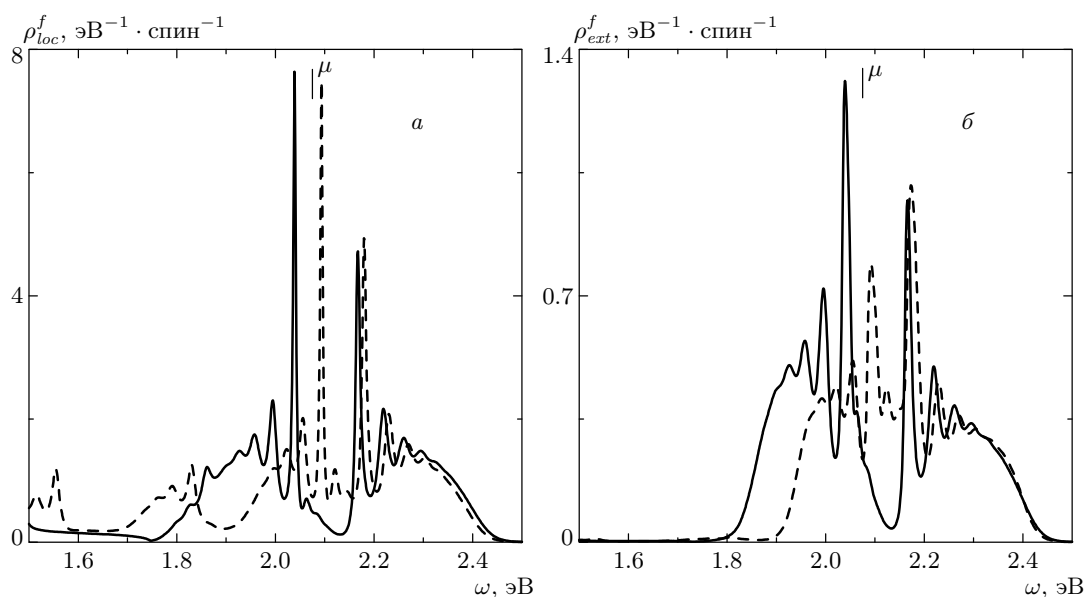


Рис. 6. Изменение электронной структуры вблизи химического потенциала при вызванном легированием переходе диэлектрик–металл. Сплошные кривые показывают плотности локализованных (*a*) и распространенных (*б*) состояний вблизи псевдощели при $x = 0.05$. Штриховые кривые представляют электронную структуру металлического состояния при $x = 0.1$. Параметры и температура те же, что и для рис. 1

4.6. Влияние ширины разрешенной зоны диэлектрика на переход диэлектрик–металл

Важно отметить, что специфика обсуждаемого перехода диэлектрик–металл состоит в том, что разрешенные зоны исходного диэлектрика должны быть достаточно узкими. На рис. 8 приведены результаты расчета электронных структур для двух диэлектрических состояний легированных соединений, у которых менялась только ширина $2D_b$ исходной разрешенной зоны, а остальные модельные параметры оставались теми же, что и на рис. 1. С ростом ширины зоны структура примесных зон вблизи химического потенциала смещается влево, в сторону исходной зоны и, что важно, увеличивается псевдощель. Она присутствует в спектрах как локализованных, так и распространенных состояний.

При увеличении D_b параметр A уменьшается, приближаясь к своей нижней границе $1/2$, а параметр λ увеличивается, стремясь к величине $1/2$, являющейся его верхней границей. Так, для полуширины валентной зоны $D_b = 4$ эВ имеем $A = 0.542$, $\lambda = 0.464$ и $\Delta_p \approx 270$ мэВ, тогда как для $D_b = 1.5$ эВ выполняется равенство $\Delta_p = 146$ мэВ (рис. 1). Обращает на себя внимание малость спектральной плотности распространенных состояний по сравнению с плотностью локализованных состояний (рис. 8).

В случае $D_b = 1.5$ эВ переход диэлектрик–металл

происходит вблизи уровня легирования $x = 0.05$ (рис. 6). Было установлено, что с ростом ширины разрешенной зоны этот переход осуществляется при больших x . Так, при $D_b = 4$ эВ, $T = 40$ К и $x = 0.12$ в плотности распространенных состояний существует ярко выраженная псевдощель $\Delta_p^{ext} \approx 100$ мэВ, внутри которой, однако, плотность локализованных состояний конечна. Соответственно переход диэлектрик–металл будет происходить при $x > 0.12$.

Таким образом, для обсуждаемого перехода диэлектрик–металл разрешенные зоны исходного диэлектрика должны быть достаточно узкими. В диэлектриках с sp -зонами наблюдение предсказываемого перехода представляется проблематичным, поскольку, как правило, эти зоны широкие. Более узкие зоны можно ожидать в диэлектриках с pd -гибридизацией. Это связано с тем, что волновые функции d -электронов более жестко связаны с атомным потенциалом. Поэтому составной частью исходного диэлектрика должен быть элемент переходных металлов. Этот элемент должен участвовать в формировании зонной структуры диэлектрика вблизи диэлектрической щели. Отметим, что согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, типичная ширина основного пика валентной зоны купратов $2D_b \approx 3$ эВ [34].

В модели (2.1) электрон-фононное взаимодей-

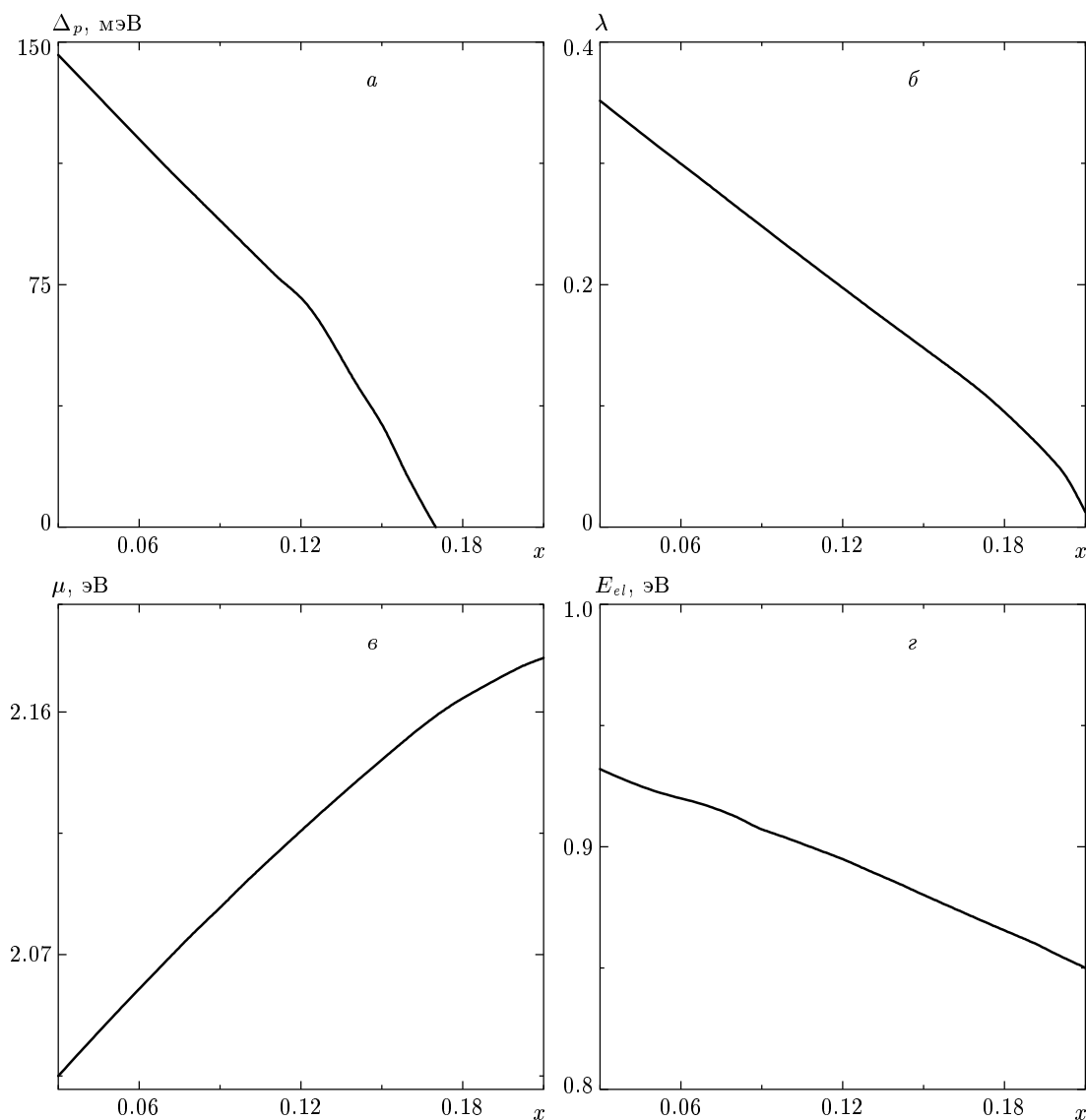


Рис. 7. Зависимости псевдощели (а), спин-флуктуационного параметра (б), химического потенциала (в) и электронной энергии на примесный атом (г) от уровня легирования при постоянной температуре $T = 40$ К. Параметры те же, что и для рис. 1

ствие влияет на ширины примесных зон. Чем меньше параметр этого взаимодействия, тем уже зоны. Соответственно при прочих равных условиях псевдощель будет более широкая, а спиновые флуктуации, приводящие к диэлектризации соединения, более сильными. Можно сказать, что электрон-фононное взаимодействие стремится подавить спиновые флуктуации в легированном соединении и перевести его в состояние плохого металла.

Интуитивно ясно, что при понижении температуры возможен переход в сверхпроводящее состояние из нормального состояния, у которого псевдощель

может быть конечной. Однако для этого в области псевдощели должна быть достаточно большой плотность распространенных состояний. Как мы показали выше, псевдощель или глубокий провал в плотностях состояний вблизи химического потенциала возникает в том случае, когда велики спиновые флуктуации в легированном соединении. Эти спиновые флуктуации определяют параметр λ , который может меняться в пределах $0 \leq \lambda \leq 1/2$. Когда значение λ ближе к правому краю этого интервала, можно говорить, что спиновые флуктуации в легированном соединении являются сильными.

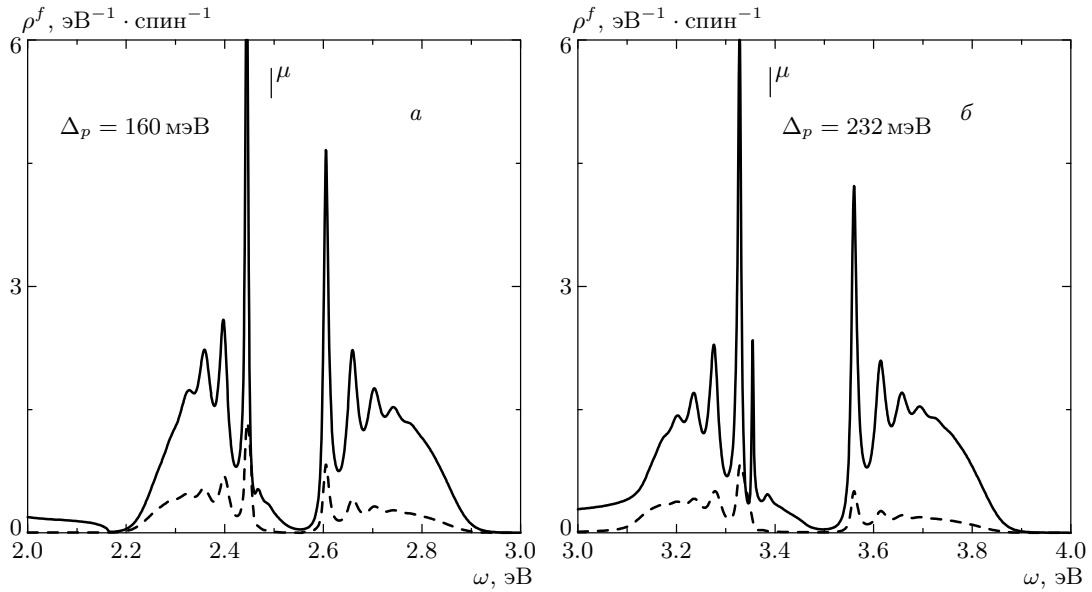


Рис. 8. Электронная структура спин-флуктуационного диэлектрического состояния в зависимости от полуширины зоны исходного диэлектрика: *a* — $D_b = 2$ эВ; *б* — $D_b = 3$ эВ. Сплошные кривые — локализованные состояния, штриховые — распространённые состояния. Параметры, за исключением D_b , те же, что и для рис. 1

Действуя аналогично использованному подходу при получении функций Грина для нормального состояния, нетрудно получить решение восьми уравнений (3.28)–(3.35) для распространённых фермионных и бозонных состояний и восемь уравнений (3.36)–(3.43) для локализованных состояний. С учетом введенных собственно-энергетических частот (3.22)–(3.25) это решение зависит от четырех согласованных параметров: A (3.13), λ (3.17), β (3.21) и химического потенциала μ . Это решение мы здесь не приводим. Во-первых, оно очень громоздко. Во-вторых, мы не смогли получить численного решения этой системы с этими согласованными параметрами.

В модели (2.1) с электрон-фононным взаимодействием возможность перехода в сверхпроводящее состояние вблизи границы перехода диэлектрик–металл осталась неизученной. Тем не менее в общем случае можно провести анализ роли спиновых флуктуаций в сверхпроводящем состоянии.

5. АНАЛИЗ ТРИПЛЕТНОГО КАНАЛА СПАРИВАНИЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОСТОЯНИИ

Рассмотрим случай, когда $\lambda = 0$, а одночастичные функции Грина диагональны по спиновому ин-

дексу, так что $g_{-\sigma,\sigma}(\nu, \nu_1) = 0$. Согласно (3.23) $\Sigma_{\pm}^f = 0$. Тогда из (3.31) получаем

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) = -\frac{\Delta^t}{\beta U - \Delta_+^s} f_{\downarrow\downarrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}). \quad (5.1)$$

Учитывая (5.1), из уравнений (3.34) и (3.35) получаем

$$f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) = -\frac{\Delta^t}{\beta U - \Delta_+^s} f_{\downarrow\downarrow}^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1). \quad (5.2)$$

В рассматриваемом случае уравнения (3.32) и (3.33) сводятся к виду

$$f^{(0)-1}(l, l) f_{\downarrow\downarrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}_1} V_{\mathbf{k}_1 j} f_{\downarrow\downarrow}^{(+)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) = (\beta U - \Delta_-^s) g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) \quad (5.3)$$

и

$$f^{(0)-1}(l, l) f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(j, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}_1} V_{\mathbf{k}_1 j} f_{\uparrow\uparrow}^{(+)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) = -\Delta^t g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}). \quad (5.4)$$

Используя соотношения (5.1) и (5.2) для аномальных функций Грина, из (5.3) и (5.4) получаем уравнение

$$g_{\uparrow\uparrow}(j, \mathbf{k}) \left(1 - \frac{\beta U - \Delta_-^s}{\beta U - \Delta_+^s}\right) \Delta^t = 0. \quad (5.5)$$

Действуя аналогичным образом, из уравнений (3.38), (3.40)–(3.43) легко получить похожее соотношение:

$$g_{\uparrow\uparrow}(j, j_1) \left(1 - \frac{\beta U - \Delta_-^s}{\beta U - \Delta_+^s}\right) \Delta^t = 0. \quad (5.6)$$

Поскольку два первых сомножителя в левых частях уравнений (5.5) и (5.6) не равны нулю, единственное решение для этих уравнений есть

$$\Delta^t = 0. \quad (5.7)$$

Учитывая определение собственно-энергетической части Δ^t (3.25), приходим к заключению, что аномальная функция Грина $f_{\sigma\sigma}^{(+)}$ для триплетных бозонов равна нулю.

Таким образом, в общем случае в сверхпроводящем состоянии возможны как синглетный, так и триплетный каналы спаривания. Спин-триплетный канал имеет место, только если параметр, представляющий спиновые флуктуации в легированном диэлектрике, является конечным, $\lambda \neq 0$ (3.17). Только в этом случае одночастичные функции Грина недиагональны по спиновому индексу.

Чисто электронный механизм с учетом как синглетного, так и триплетного каналов спаривания в сверхпроводящем состоянии легированного невырожденного диэлектрика изучался в [85] для модели (2.1), но без учета электрон-фононного взаимодействия. В оставшейся части настоящей работы мы проведем исследование фононного механизма сверхпроводимости в модели (2.1) для легированного диэлектрика. Рассмотрение будет проведено для парамагнитной фазы в предположении, что спиновыми флуктуациями можно пренебречь (см. разд. 4).

6. ФОНОННЫЙ МЕХАНИЗМ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

В рассматриваемом случае нормальные одночастичные функции Грина диагональны по спиновому индексу и имеется только спин-синглетный канал спаривания. Спиновые индексы далее опустим. Система уравнений для распространенных состояний имеет вид

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \omega_n) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \left(\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} + \sum_j V_{\mathbf{k}j} g(j, \mathbf{k}_1; \omega_n) \right), \quad (6.1)$$

$$g(j, \mathbf{k}; \omega_n) = g^{(0)}(l, l) \left(\sum_{\mathbf{k}_1} V_{\mathbf{k}_1} g(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}; \omega_n) + (\beta U - \Delta_-^s) f^{(+)}(j, \mathbf{k}; \omega_n) \right), \quad (6.2)$$

$$f^{(+)}(j, \mathbf{k}; \omega_n) = f^{(0)}(l, l) \left(- \sum_{\mathbf{k}_1} V_{\mathbf{k}_1 j} f^{(+)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}; \omega_n) + (\beta U - \Delta_-^s) g(j, \mathbf{k}; \omega_n) \right), \quad (6.3)$$

$$f^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \omega_n) = -f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_j V_{j\mathbf{k}} f^{(+)}(j, \mathbf{k}_1; \omega_n). \quad (6.4)$$

Аналогично, для локализованных состояний имеем

$$g(j, j_1; \omega_n) = g^{(0)}(l, l) \left(\delta_{jj_1} + \sum_{\mathbf{k}} V_{j\mathbf{k}} g(\mathbf{k}, j_1; \omega_n) + (\beta U - \Delta_-^s) f^{(+)}(j, j_1; \omega_n) \right), \quad (6.5)$$

$$g(\mathbf{k}, j; \omega_n) = g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{\mathbf{k}j_1} g(j_1, j; \omega_n), \quad (6.6)$$

$$f^{(+)}(j, j_1; \omega_n) = f^{(0)}(l, l) \left(- \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j} f^{(+)}(\mathbf{k}, j_1; \omega_n) + (\beta U - \Delta_-^s) g(j, j_1; \omega_n) \right), \quad (6.7)$$

$$f^{(+)}(\mathbf{k}, j; \omega_n) = -f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{j_1} V_{j_1\mathbf{k}} f^{(+)}(j_1, j; \omega_n). \quad (6.8)$$

При решении уравнений (6.1)–(6.4) и (6.5)–(6.8) используем следующий подход. Подставляя недиагональную функцию Грина $g(j_1, j \neq j_1)$, которая определяется формулой (6.5), в правую часть (6.6) и используя уравнения (6.7) и (6.8), получаем

$$\begin{aligned} a_g g(\mathbf{k}, j; \omega_n) + b_f f^{(+)}(-\mathbf{k}, j; \omega_n) = \\ = V_{\mathbf{k}, j} \left[g(j, j) - g^{(0)}(l, l)(\beta U - \Delta_-^s) f^{(+)}(j, j) \right] + \\ + g^{(0)}(l, l) \sum_{j_1 \neq j, \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j_1} V_{j_1 \mathbf{k}_1} g(\mathbf{k}_1, j). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Здесь

$$\begin{aligned} a_g(\mathbf{k}; \omega_n) = \\ = g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) - x N_t V_{\mathbf{k}l}^2 g^{(0)}(l, l; \omega_n), \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$b_f = (\beta U - \Delta_-^s) g^{(0)}(l, l) f^{(0)-1}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}; \omega_n). \quad (6.11)$$

Второе уравнение, связывающее недиагональные функции $g(\mathbf{k}, j; \omega_n)$ и $f^{(+)}(-\mathbf{k}, j; \omega_n)$ с диагональными $g(j, j)$ и $f^{(+)}(j, j)$, легко получается из (6.8) при подстановке в него $f^{(+)}(j_1, j \neq j_1)$ (6.7) и использовании формул (6.5) и (6.6):

$$\begin{aligned} b_g g(\mathbf{k}, j; \omega_n) + a_f f^{(+)}(-\mathbf{k}, j; \omega_n) = \\ = V_{\mathbf{k}, j} \left[(\beta U - \Delta_-^s) f^{(0)}(l, l) g(j, j) - f^{(+)}(j, j) \right] + \\ + f^{(0)}(l, l) \sum_{j_1 \neq j, \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}j_1} V_{j_1 \mathbf{k}_1} f^{(+)}(-\mathbf{k}_1, j). \end{aligned} \quad (6.12)$$

Здесь

$$\begin{aligned} a_f(-\mathbf{k}; \omega_n) = f^{(0)-1}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}; \omega_n) - \\ - x N_t V_{\mathbf{k}l}^2 f^{(0)}(l, l; \omega_n), \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$b_g = (\beta U - \Delta_-^s) f^{(0)}(l, l) g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n). \quad (6.14)$$

Из (6.1)–(6.4) можно получить еще два подобных уравнения, связывающих недиагональные функции Грина $g(j, \mathbf{k}; \omega_n)$ и $f^{(+)}(j, \mathbf{k}; \omega_n)$ с искомыми функциями $g(\mathbf{k}, \mathbf{k})$, $f^{(+)}(-\mathbf{k}, \mathbf{k})$. Эти уравнения содержат похожие члены с двойными суммами, аналогичные последним членам в правых частях формул (6.9) и (6.12).

При низких уровнях легирования ($x^2 \ll 1$) такими членами с двойными суммами можно пренебречь (см. разд. 4.1).

В результате решения уравнений (6.9) и (6.12) получаем функции $g(\mathbf{k}, j; \omega_n)$ и $f^{(+)}(-\mathbf{k}, j; \omega_n)$, выраженные через диагональные функции $g(j, j)$ и $f^{(+)}(j, j)$. Подставляя эти выражения в (6.5) и (6.7), получаем систему двух уравнений для $g(j, j)$ и $f^{(+)}(j, j)$. Опуская простые, но громоздкие вычисления, решение этой системы для локализованных фермионов и бозонов получаем в виде

$$g(j, j; \omega_n) = \frac{f^{(0)-1}(l, l) - S_2(\omega_n)}{\left(g^{(0)-1}(l, l) - S_1 \right) \left(f^{(0)-1}(l, l) - S_2 \right) - (\beta U - \Delta_-^s)^2 S_3^2}, \quad (6.15)$$

$$f^{(+)}(j, j; \omega_n) = \frac{(\beta U - \Delta_-^s(\omega_n)) S_3(\omega_n)}{\left(g^{(0)-1}(l, l) - S_1 \right) \left(f^{(0)-1}(l, l) - S_2 \right) - (\beta U - \Delta_-^s)^2 S_3^2}. \quad (6.16)$$

Здесь использованы обозначения

$$S_1(\omega_n; x) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}l}^2}{a_g a_f - b_g b_f} [a_f - b_f f^{(0)}(l, l)(\beta U - \Delta_-^s)], \quad (6.17)$$

$$S_2(\omega_n; x) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}l}^2}{a_g a_f - b_g b_f} [a_g - b_g g^{(0)}(l, l)(\beta U - \Delta_-^s)], \quad (6.18)$$

$$S_3(\omega_n; x) = 1 + x N_t g^{(0)}(l, l; \omega_n) f^{(0)}(l, l; \omega_n) \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}l}^4}{a_g a_f - b_g b_f}. \quad (6.19)$$

Действуя аналогичным образом, из формул (6.1)–(6.4) для распространенных фермионов и бозонов получаем

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) = \frac{f^{(0)-1}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}; \omega_n) - D_2(\mathbf{k}; x)}{\left(g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) - D_1 \right) \left(f^{(0)-1}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}) - D_2 \right) - (\beta U - \Delta_-^s)^2 D_3^2}, \quad (6.20)$$

$$f^{(+)}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) = -\frac{(\beta U - \Delta_-^s) D_3(\mathbf{k}; x)}{\left(g^{(0)-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) - D_1\right) \left(f^{(0)-1}(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}) - D_2\right) - (\beta U - \Delta_-^s)^2 D_3^2} \quad (6.21)$$

Здесь использованы обозначения

$$D_1(\mathbf{k}, \omega_n; x) = \frac{x N_t V_{\mathbf{k}l}^2 c_f}{c_g c_f - (\beta U - \Delta_-^s)^2}, \quad (6.22)$$

$$D_2(\mathbf{k}, \omega_n; x) = -\frac{x N_t V_{\mathbf{k}l}^2 c_g}{c_g c_f - (\beta U - \Delta_-^s)^2}, \quad (6.23)$$

$$D_3(\mathbf{k}, \omega_n; x) = \frac{x N_t (\beta U - \Delta_-^s) V_{\mathbf{k}l}^2}{c_g c_f - (\beta U - \Delta_-^s)^2}, \quad (6.24)$$

$$c_g(\omega_n) = g^{(0)-1}(l, l) - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}l}^2 g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}), \quad (6.25)$$

$$c_f(\omega_n) = f^{(0)-1}(l, l) - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}l}^2 f^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}). \quad (6.26)$$

6.1. Численный анализ перехода сверхпроводник–металл

В качестве затравочной плотности состояний в валентной зоне диэлектрика здесь мы также использовали (4.14).

Аналитическое продолжение мацубаровских функций Грина в верхнюю часть комплексной плоскости ω позволяет получить фурье-компоненты запаздывающих временных функций Грина при конечных температурах. Последние позволяют найти спектральные плотности:

$$\rho_{loc}^f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} g(j, j; \omega_n)|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta}, \quad (6.27)$$

$$\rho_{loc}^{b0}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} f^{(+)}(j, j; \omega_n)|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta}, \quad (6.28)$$

$$\rho_{ext}^f(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} g(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n)|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta}, \quad (6.29)$$

$$\begin{aligned} \rho_{ext}^{b0}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega) &= \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} f^{(+)}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n)|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta} \end{aligned} \quad (6.30)$$

(δ — бесконечно малая положительная величина).

Выражение (6.29) позволяет определить плотность одночастичных распространенных состояний:

$$\rho_{ext}^f(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{ext}^f(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega). \quad (6.31)$$

Уравнение для определения μ имеет тот же вид, что и (4.25), но теперь $\rho_{ext}^f(\omega)$ дается выражением (6.31), а $\rho_{loc}^f(\omega)$ определяется формулой (6.27).

Нас также интересует распределение сверхпроводящих бозонов по энергии. Распределение заряженных распространенных бозонов по импульсу имеет вид

$$\rho_{ext}^{b0}(\mathbf{k}) = \left| \lim_{\tau \rightarrow +0} f^{(+)}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \tau) \right|^2. \quad (6.32)$$

С учетом (6.30) выражение (6.32) приводится к виду

$$\rho_{ext}^{b0}(\mathbf{k}) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{ext}^{b0}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega) d\omega}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1} \right|^2. \quad (6.33)$$

Из (6.33) получим полное число бозонов в единице объема:

$$N_{ext}^{b0} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \rho_{ext}^{b0}(\mathbf{k}) = \int_{-D_b}^{D_b} \rho_{ext}^{b0}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon_{\mathbf{k}}, \quad (6.34)$$

где распределение бозонов по собственным значениям $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ энергии исходного диэлектрика имеет вид

$$\rho_{ext}^{b0}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = 2\rho^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}})\rho_{ext}^{b0}(\mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}})).$$

При использовании приведенного выше свойства спектральной плотности (6.31)

$$\int \rho_{ext}^f(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega) d\omega = 1$$

распределение бозонов по энергии имеет вид

$$\begin{aligned} \rho_{ext}^{b0}(\omega) &= 2 \int_{-D_b}^{D_b} \rho^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon_{\mathbf{k}} \rho_{ext}^f(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega) \times \\ &\times \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{ext}^{b0}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega) d\omega}{\exp\left(\frac{\omega - \mu}{T}\right) + 1} \right|^2. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Это распределение по энергии распространенных бозонов может быть определено как в области валентной зоны, так и в диэлектрической щели исходного диэлектрика. Поэтому полную концентрацию бозонов удобно представить в виде

$$N_{ext}^{b0} = N_{ext,b}^{b0} + N_{ext,g}^{b0}.$$

Параметр β , который определяется спектральной плотностью узельного бозонного состояния, позволяет определить концентрацию узельных заряженных бозонов, которая составляет

$$N_{loc}^{b0} = 2x\beta^2 N_t.$$

Аналитическое продолжение собственно-энергетических частей выражений (3.22) и (3.24) с дискретного множества точек на всю верхнюю плоскость ω имеет вид

$$\Sigma_-^n(\omega) = (\xi\Omega)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}^f(x) dx \times \left[\frac{n(\mu-x) + N}{\omega-x-\Omega+i\gamma} + \frac{n(x-\mu) + N}{\omega-x+\Omega+i\gamma} \right], \quad (6.36)$$

$$\Sigma_+^n = -(\xi\Omega)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}^f(x) dx \times \left[\frac{n(\mu-x) + N}{\omega+x+\Omega-2\mu+i\gamma} + \frac{n(x-\mu) + N}{\omega+x-\Omega-2\mu+i\gamma} \right], \quad (6.37)$$

$$\Delta_-^s(\omega) = (\xi\Omega)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{loc}^{b0}(x) dx \times \left[\frac{n(\mu-x) + N}{\omega-x-\Omega+i\gamma} + \frac{n(x-\mu) + N}{\omega-x+\Omega+i\gamma} \right]. \quad (6.38)$$

В результатах, представленных ниже, плотность как локализованных, так и распространенных состояний нормирована на концентрацию атомов замещения (4.26). В области исходной валентной зоны для наглядности мы приведем изменение плотности распространенных состояний на атом замещения (4.27). При вычислениях величина $V_k = V_{kl}N_t^{1/2}$ полагалась не зависящей от \mathbf{k} .

Выражение для электронной энергии на примесный атом имеет вид

$$E_{el}(T, x) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \left(\rho_{ext}^f(\omega) + \rho_{loc}^f(\omega) \right) d\omega}{\exp\left(\frac{\omega-\mu}{T}\right) + 1} - U(A^2 + \beta^2). \quad (6.39)$$

Температурная зависимость электронной энергии $E_{el}(T, x)$ позволяла определить электронную теплоемкость на примесный атом:

$$C_{el}(T, x) = \frac{\partial E_{el}(T, x)}{\partial T}. \quad (6.40)$$

Отметим, что в атомном пределе, когда $V_{kl} \rightarrow 0$, из (6.10) и (6.21) следует, что $f^{(+)}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) \rightarrow 0$, $g(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n) \rightarrow g^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \omega_n)$. При этом из (6.15) и (6.16) следует, что $g(j, j; \omega_n)$ и $f^{(+)}(j, j; \omega_n)$ переходят соответственно в выражения (39) и (41) из работы [83], описывающие одноузельные бозон-поляронные смешанные состояния.

Полученное решение гамильтониана (2.1) для сверхпроводящего состояния зависит от трех самосогласованных параметров A , μ и β и, соответственно, для нормального состояния имеются только два самосогласованных параметра, поскольку $\beta = 0$. Для решения полученной системы уравнений при конечных температурах использовалась итерационная процедура. При уровнях легирования $x \approx 0.15$ погрешность в полном числе состояний не становилась меньше $5 \cdot 10^{-4}$ на примесный атом. Итерации проводились до тех пор, пока абсолютное изменение самосогласованных параметров для двух последних итераций не становилось меньше 10^{-5} . Для заданной величины x имелся оптимум по точности при некоторой температуре. При отходе от этой температуры точность вычислений ухудшалась.

6.2. Состояние парамагнитного плохого металла

На рис. 9 представлена электронная структура нормального состояния легированного соединения при $x = 0.15$, вычисленная в предположении $\beta = 0$, при температуре $T = 45$ К. Зависимость $\rho_{loc}^f(\omega)$ (рис. 9а) показывает плотность локализованных состояний, а $\rho_{ext}^f(\omega)$ (рис. 9б) — одночастичную плотность распространенных состояний как в области исходной валентной зоны, так и в области исходной диэлектрической щели. Отметим многопиковую структуру, вызванную многофононными процессами, в одночастичных плотностях состояний $\rho_{loc}^f(\omega)$ и $\rho_{ext}^f(\omega)$ вблизи химического потенциала μ , который расположен глубоко в исходной диэлектрической щели.

Плотность распространенных состояний в исходной зоне диэлектрика существенно меняется. На вставке рис. 9б представлено изменение этой плотности $\Delta\rho_{ext}^f(\omega)$. Вблизи верхнего края зоны $\Delta\rho_{ext}^f < 0$ и, соответственно, плотность распространенных состояний значительно ниже затравочной $\rho^{(0)}(\omega)$. Вблизи нижнего края зоны $\Delta\rho_{ext}^f > 0$ и здесь плотность распространенных состояний больше затравочной. Изменение полного числа распространенных состояний в области исходной зоны оказывается отрицательным. Для представленного на рис. 9 результата это изменение равно -0.1874 состояний на

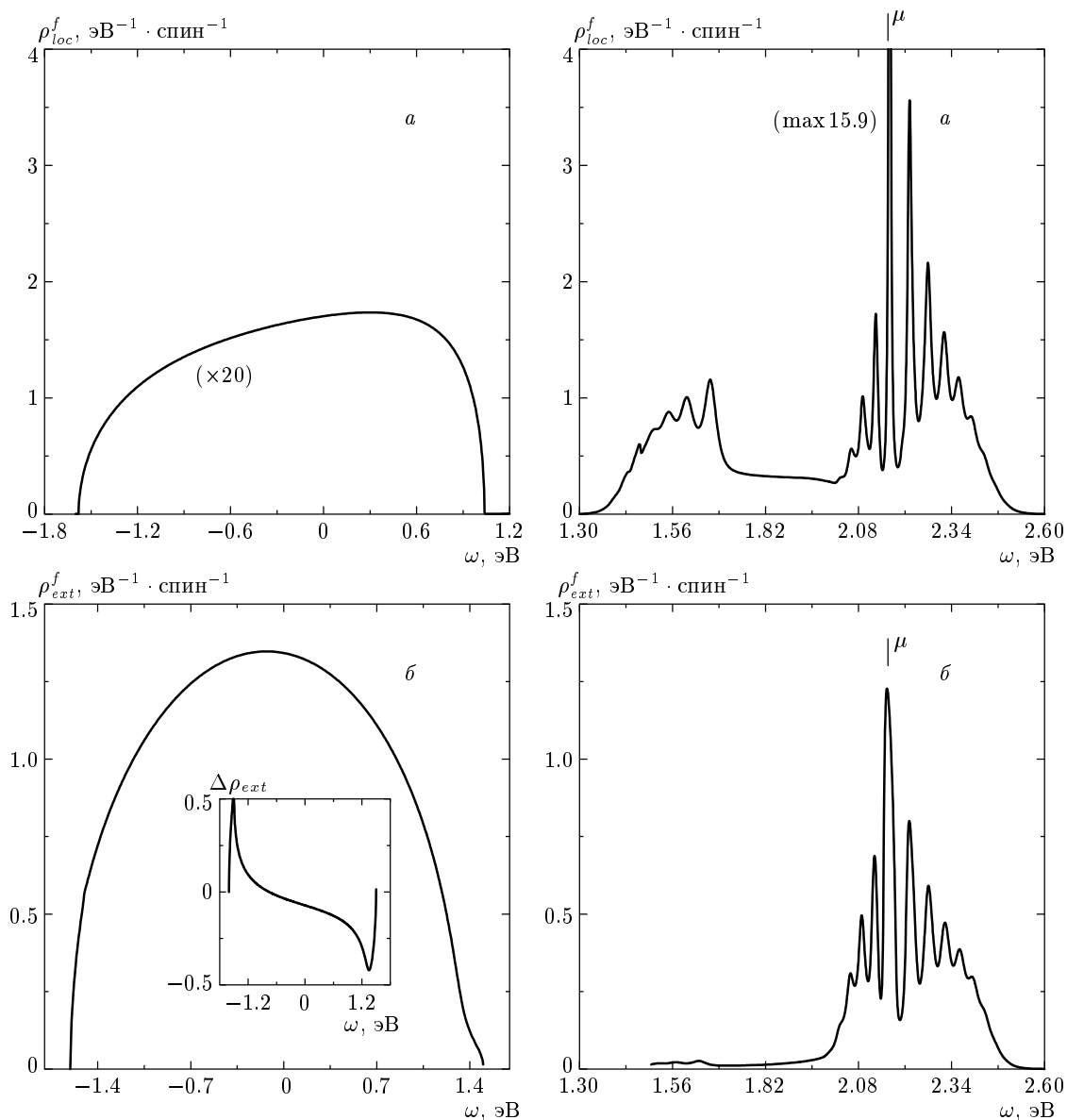


Рис. 9. Состояние парамагнитного плохого металла при $x = 0.15$ и $T = 45$ К: a — локализованные состояния; b — распространенные состояния. Параметры: $D_b = 1.5$ эВ, $\varepsilon_0 = D_b - 0.2$ эВ, $V_k = 1.3$ эВ, $U = 0.5$ эВ, $\xi = 6$, $\hbar\Omega = 30$ мэВ и $\gamma = 0.1\hbar\Omega$

спин на примесный атом. Также в этой области появляется зона локализованных состояний, которая показана на рис. 9а увеличенной в 20 раз.

Уменьшение полного числа распространенных состояний в области исходной зоны связано с тем, что часть этих состояний отщепляется от исходной зоны и формирует примесные зоны распространенных состояний в области диэлектрической щели (рис. 9б). Полное число этих состояний во всей щели равно 0.1874 состояний на спин на примесный атом.

Вычисленные параметры для представленного нормального состояния таковы: $A = 0.6202$, $\mu = 2.1620$ эВ и электронная энергия состояния $E_{el} = 0.7472$ эВ на примесный атом. На рис. 9 легко видеть, что эта электронная структура соответствует состоянию плохого металла. При энергии химического потенциала сосуществуют зоны как локализованных, так и распространенных состояний. Причем при энергии равной μ плотность локализованных состояний почти на порядок

больше плотности распространенных состояний. Важно отметить, что эта зона распространенных состояний является достаточно узкой, ее эффективная ширина порядка 0.5 эВ. Для нее характерно относительно низкое полное число состояний, равное 0.1874 состояний на спин на примесный атом. Вместе с тем эта зона, приблизительно наполовину заполненная, имеет высокую плотность состояний. На рис. 9б видно, что максимальная плотность распространенных состояний в этой зоне почти равна максимуму плотности состояний в исходной валентной зоне диэлектрика.

6.3. Сверхпроводящее состояние

Как отмечалось выше, нормальное состояние имеет электронную энергию $E_{el} = 0.7472$ эВ на примесный атом. При тех же параметрах расчета более низкой энергией обладает сверхпроводящее состояние, для которого было получено $E_{el} = 0.7461$ эВ на примесный атом. Были найдены амплитуда вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta = 2.635 \cdot 10^{-2}$, понижение химического потенциала в сверхпроводящем состоянии $\Delta\mu = -0.36$ мэВ и увеличение одночастичного узельного заполнения $\Delta A = 0.52 \cdot 10^{-3}$ по сравнению с нормальным.

На рис. 10 представлены плотности одночастичных локализованных (а) и распространенных (б) состояний в области исходной диэлектрической щели ($\omega > 1.5$ эВ) в сверхпроводящем состоянии легированного соединения при $x = 0.15$ и температуре $T = 45$ К (как будет показано ниже, температура сверхпроводящего перехода $T_c > 45$ К). Здесь не отмечены изменения в плотностях одночастичных состояний в области исходной валентной зоны. В сверхпроводящем состоянии вблизи химического потенциала открываются энергетические щели в плотностях одночастичных распространенных (сплошная кривая на рис. 10г) и локализованных (сплошная кривая на рис. 10е) состояний. Для того чтобы более наглядно представить эту перестройку одночастичных спектров при переходе в сверхпроводящее состояние, на рис. 10в, г мы привели также вблизи μ спектральные плотности в состоянии плохого металла (штриховые кривые). Последние соответствуют данным на рис. 9. Как видно, положение и величина щели одинаковы для обоих типов носителей заряда. Полученное значение щели $\Delta_s = 24.36$ мэВ.

Отметим, что в области положения сверхпроводящей щели плотность одночастичных состояний резко понижается, но остается конечной как для ло-

кализованных, так и для распространенных состояний. Это приводит, в частности, к особенности температурной зависимости электронной теплоемкости, которая будет обсуждаться ниже. Было получено, что с уменьшением температуры плотность одночастичных состояний в сверхпроводящей щели уменьшается.

Спектральная плотность узельного бозонного состояния $\rho_{loc}^{b0}(\omega)$ для этого сверхпроводящего состояния представлена на рис. 11. Эта спектральная плотность конечна как в области исходной валентной зоны ($|\omega| \leq 1.5$ эВ), так и в области исходной диэлектрической щели. Подстановка $\rho_{loc}^{b0}(\omega)$ в уравнение (3.21) дает амплитуду вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta = 2.635 \cdot 10^{-2}$. Отметим, что замена $\rho_{loc}^{b0}(\omega) \rightarrow -\rho_{loc}^{b0}(\omega)$ приводит к изменению знака β , но не влияет на плотность одночастичных состояний, которая показана на рис. 10.

На рис. 12 представлено распределение по энергии распространенных заряженных бозонов (сплошные кривые) на примесный атом. Обращает на себя внимание очень широкое по энергии распределение бозонов, которое определено как в области исходной валентной зоны ($|\omega| \leq 1.5$ эВ), так и в области исходной диэлектрической щели. Положение химического потенциала также показано на рис. 12. Это распределение качественно отличается от распределения сверхпроводящего конденсата в теории БКШ. При этом полная концентрация распространенных бозонов, определенная в области исходной зоны, равна $N_{ext,b}^{b0} = 8.843 \cdot 10^{-5}$ на примесный атом, а соответствующая полная концентрация распространенных бозонов в области исходной щели равна $N_{ext,g}^{b0} = 7.525 \cdot 10^{-6}$ на примесный атом. Соответственно, полная концентрация распространенных бозонов есть $N_{ext}^{b0} = 0.96 \cdot 10^{-4} x N_t$. Для результатов, представленных на рис. 10–12, $x = 0.15$. Концентрация узельных заряженных бозонов есть $N_{loc}^{b0} = 2\beta^2 x N_t$, где, как показано выше, $\beta = 2.635 \cdot 10^{-2}$. Тогда заключаем, что в сверхпроводящем состоянии концентрация узельных (локализованных) заряженных бозонов на порядок превышает концентрации распространенных заряженных бозонов.

Столь широкое распределение по энергии распространенных заряженных бозонов (рис. 12) связано со следующим обстоятельством. Электрон-фононное взаимодействие играет существенную роль в возникновении на узлах локализованных бозонов с нулевым спином. Как только в системе появились эти локализованные бозоны, возникает канал двухчастичных переходов по узельному

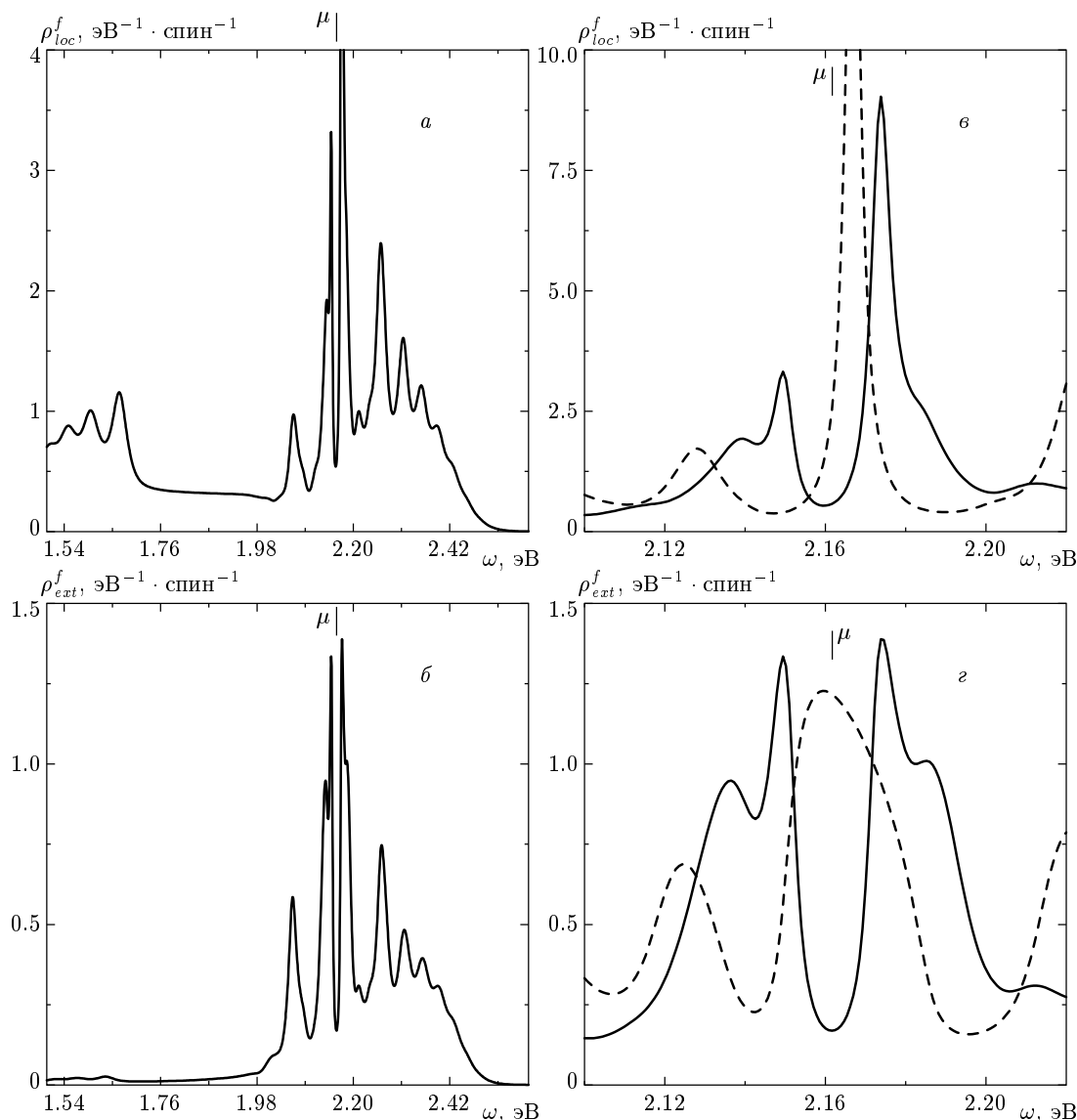


Рис. 10. Плотности одночастичных локализованных (*а*) и распространённых (*б*) состояний области исходной диэлектрической щели ($\omega > 1.5$ эВ) в сверхпроводящем состоянии легированного соединения при $x = 0.15$ и температуре $T = 45$ К. На рис. 10 *в, г* показаны перестройки одночастичных спектров вблизи сверхпроводящей щели при переходе из плохого металлического состояния (штриховые кривые) в сверхпроводящее состояние (сплошные кривые). Параметры те же, что и для рис. 9

ансамблю: локализованный бозон на j -м узле $\rightarrow -\mathbf{k}, \mathbf{k}$ -пара в зонах распространённых состояний \rightarrow бозон на j_1 -м узле и так далее. Существование этого канала обусловлено гибридизацией в (2.1) и приводит к движению по решетке заряженных бозонов или, другими словами, к делокализации бозонов и образованию заряженных распространённых бозонов. Одночастичные переходы, вызванные гибридизацией, определяют, в основном, ширины

примесных зон для фермионных состояний. Эти ширины коррелируют с шириной энергетического распределения распространённых бозонов. Это становится понятным, если учесть, что в образовании последних также существенную роль играет гибридизация.

Таким образом, мы получили сверхпроводящее состояние в невырожденном легированном диэлектрике. Для перехода в сверхпроводящее состояние

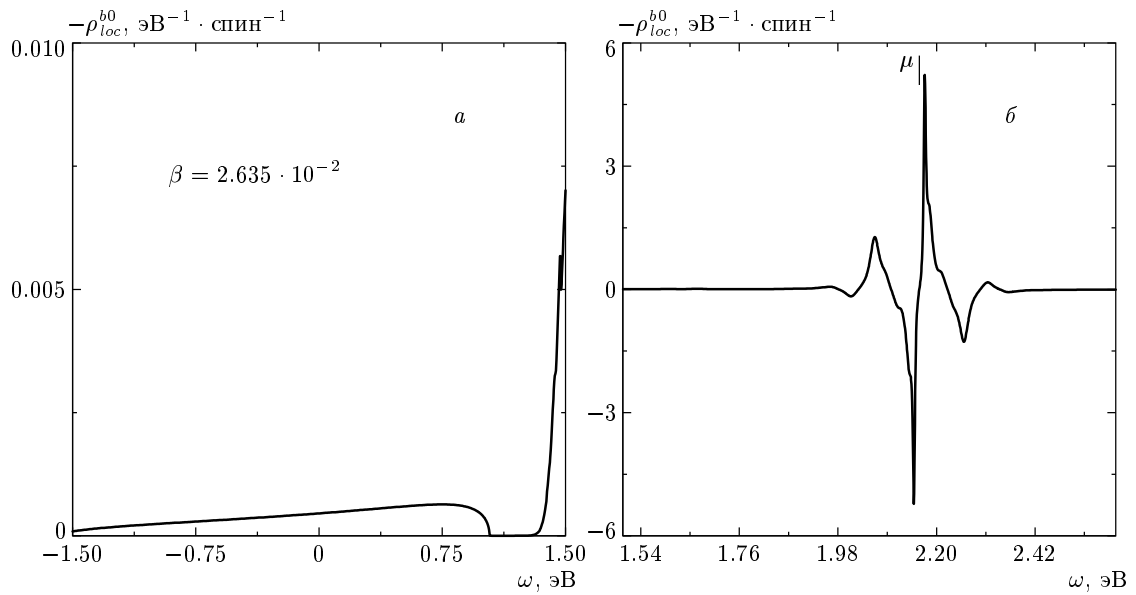


Рис. 11. Спектральная плотность узельного бозона для бозон-поляронного смешанного состояния в сверхпроводящем состоянии, показанном на рис. 10. Бозонное заполнение узла равно квадрату коэффициента узельного бозонного состояния, который составляет $\beta = 2.635 \cdot 10^{-2}$. Узельное одночастичное заполнение $A = 0.6207$

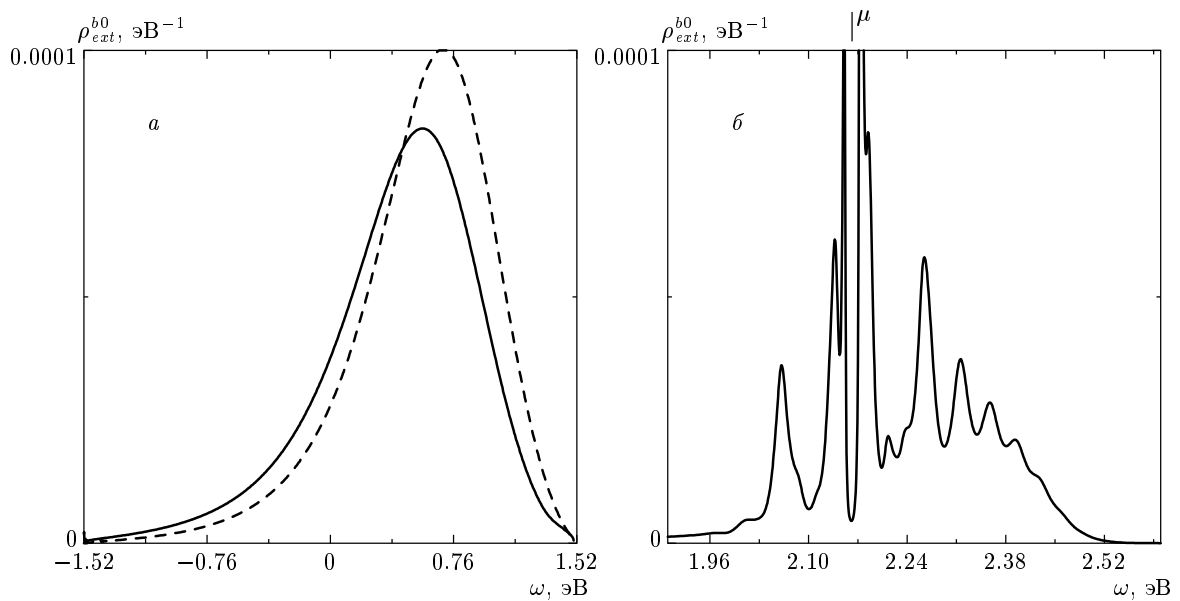


Рис. 12. Распределение по энергии распространенных заряженных бозонов (сплошные кривые) на примесный атом в сверхпроводящем состоянии, представленном на рис. 10. Штриховая кривая показывает распределение распространенных заряженных бозонов по собственным значениям ϵ_k энергии исходного диэлектрика

не возникнет привычное уравнение для сверхпроводящей щели, как это имеет место в теории БКШ. Вместо него ключевым уравнением выступает уравнение, которое определяет образование локализованных бозонов со спином 0, а ключевым параметром

является величина β , которая определяется спектральной плотностью узельного бозонного состояния (рис. 11). Хотя в теории нет уравнения для сверхпроводящей щели, эта щель в спектре одночастичных состояний распространенных состояний

возникает. Но плотность одночастичных состояний в щели может быть конечной (рис. 10). Ниже мы рассмотрим термодинамику сверхпроводящего состояния.

6.4. Температурный переход сверхпроводник–металл

Для фиксированного уровня легирования спектральная плотность узельного бозона затухает при увеличении температуры. Соответственно, параметр β и сверхпроводящая щель уменьшаются, а плотность одночастичных состояний плавно растет в области щели. Такое поведение спектральных плотностей предопределяет температурный переход сверхпроводник–металл.

Спектральные плотности узельного бозонного состояния для трех различных температур представлены на рис. 13. Затухание спектральной плотности с ростом T приводит к понижению значения β . Так, $\beta(T = 50 \text{ К}) = 2.146 \cdot 10^{-2}$, $\beta(T = 54 \text{ К}) = 1.328 \cdot 10^{-2}$, $\beta(T = 55 \text{ К}) = 7.78 \cdot 10^{-3}$. Последняя температура близка к температуре сверхпроводящего перехода $T_c \approx 55.4 \text{ К}$, как будет показано ниже. Отметим, что химический потенциал с ростом температуры почти не меняется и для всех трех спектральных плотностей $\mu = 2.1616 \text{ эВ}$.

На рис. 14 показаны одночастичные плотности локализованных и распространенных состояний в сверхпроводящих состояниях для тех же трех температур, что и на рис. 13. В спектре локализованных состояний (рис. 14а) при $T = 50 \text{ К}$ вблизи химического потенциала отчетливо видны два пика, между которыми имеется провал в плотности состояний. Положение этих двух пиков коррелирует с положением сверхпроводящей щели в плотности распространенных состояний при той же температуре (рис. 14б). Величина щели $\Delta_s = 19.8 \text{ мэВ}$. В области этой щели плотности как распространенных, так и локализованных состояний являются конечными. С ростом температуры плотности одночастичных состояний увеличиваются вблизи химического потенциала, а сверхпроводящая щель уменьшается. При $T = 54 \text{ К}$ имеем $\Delta_s = 12.93 \text{ мэВ}$. При большей температуре $T = 55 \text{ К}$ щель в плотности локализованных состояний исчезает, но еще сохраняется в плотности распространенных состояний. Ее значение, определенное по положению двух максимумов в плотности около μ , есть $\Delta_s^{ext} = 9.14 \text{ мэВ}$. На рис. 14 мы также привели плотности состояний в нормальном металлическом состоянии при $T = 55.5 \text{ К}$ сразу за переходом сверхпроводник–металл. Представленная

электронная структура нормального состояния ясно демонстрирует тенденцию к изменению плотностей одночастичных состояний в сверхпроводящем состоянии вблизи перехода в нормальное состояние.

На рис. 15 представлены энергетические распределения распространенных заряженных бозонов в сверхпроводящих состояниях для тех же трех температур, что и на рис. 13, 14. Эти распределения определены как в исходной зоне диэлектрика, так и в исходной диэлектрической щели. Здесь мы также привели распределения распространенных заряженных бозонов по собственным значениям энергии ϵ_k исходного диэлектрика (штриховые кривые на рис. 15). С ростом температуры плотность сверхпроводящих бозонов уменьшается, но распределения остаются широкими. Соответственно уменьшается концентрация распространенных бозонов. Аналогично, уменьшение амплитуды вероятности заполнения узельного бозонного состояния приводит к уменьшению концентрации локализованных бозонов.

На рис. 16 показаны температурные зависимости параметра β и щели в спектрах Δ_s одночастичных состояний, определенные по положению двух максимумов в плотностях около μ . Вблизи температуры сверхпроводящего перехода $T_c \approx 55.4 \text{ К}$ обе эти величины хорошо аппроксимируются характерными зависимостями. Так, для $\beta(T)$ было получено

$$\beta = \beta_0 \sqrt{1 - T/T_c}, \quad (6.41)$$

где $\beta_0 \approx 0.0915$. Для сверхпроводящей щели

$$\Delta_s = \Delta_0 \sqrt{1 - T/T_c}, \quad (6.42)$$

где $\Delta_0 \approx 107.56 \text{ мэВ}$.

Отметим, что хотя зависимость $\Delta_s(T)$, представленная на рис. 16, качественно соответствует результату теории БКШ, между ними есть два различия. Во-первых, при нулевой температуре отношение $\Delta_s(T = 0)/T_c$ существенно превышает величину 3.53, предсказываемую в теории БКШ. Согласно рис. 16, это отношение больше величины $\Delta_s(T = 42 \text{ К})/T_c \approx 5.75$. Во-вторых, вблизи T_c отношение Δ_0 (см. (6.42)) к T_c значительно превышает величину 6.12 по теории БКШ. Для представленного результата это отношение равно 22.53.

Распространенные бозоны распределены по энергии как в области исходной диэлектрической щели, так и в области исходной валентной зоны (рис. 12 и 15). Температурные зависимости их концентраций представлены на рис. 17а. Число бозонов $N_{ext,g}^{b0}(T)$ в исходной диэлектрической щели (кривая 2 на рис. 17а) во много раз меньше их числа в исходной

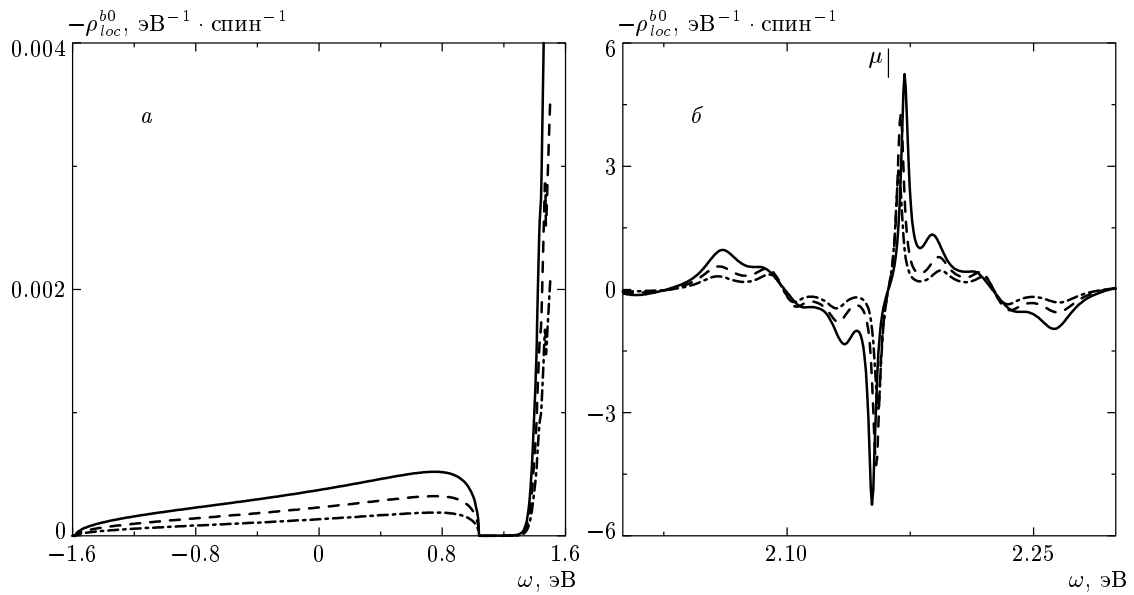


Рис. 13. Спектральные плотности узельного бозонного состояния для трех различных температур: сплошная кривая — $T = 50$ К; штриховая кривая — $T = 54$ К; штрихпунктирная кривая — $T = 55$ К. Параметры те же, что и для рис. 9

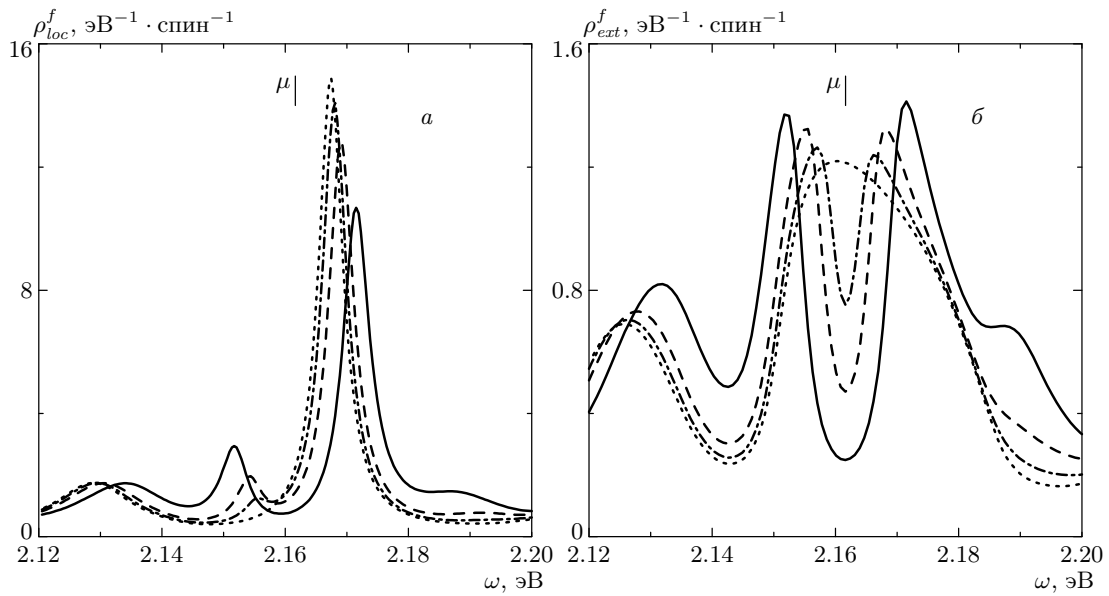


Рис. 14. Плотности одночастичных локализованных (а) и распространенных (б) состояний в сверхпроводящих состояниях для тех же трех температур, что и на рис. 13: сплошная кривая — $T = 50$ К; пунктирная кривая — $T = 54$ К; штрихпунктирная кривая — $T = 55$ К. Штриховая кривая показывает плотности состояний в нормальном металлическом состоянии при $T = 55.5$ К сразу за переходом сверхпроводник–металл ($T_c \approx 55.4$ К)

зоне $N_{ext,b}^{b0}(T)$ (кривая 1 на рис. 17а). Отношение этих концентраций для разных температур оказывается с хорошей точностью постоянным, равным $N_{ext,g}^{b0}(T)/N_{ext,b}^{b0}(T) \approx 0.0847$.

Температурные зависимости полной концентрации распространенных бозонов $N_{ext}^{b0}(T)$ (кривая 2) и концентрации локализованных бозонов $N_{loc}^{b0}(T)$ (кривая 1) представлены на рис. 17б. Обе величины

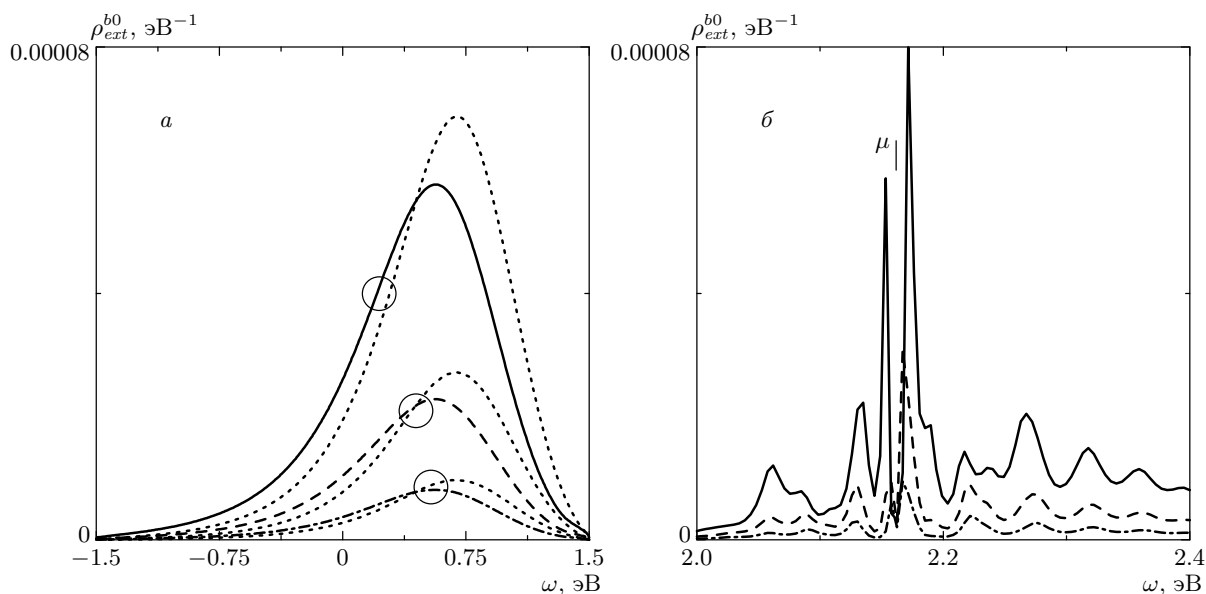


Рис. 15. Энергетические распределения распространенных заряженных бозонов в сверхпроводящих состояниях для тех же трех температур, что и на рис. 13, 14: сплошная кривая — $T = 50$ К; пунктирная кривая — $T = 54$ К; штрихпунктирная кривая — $T = 55$ К. Штриховые кривые показывают распределения распространенных заряженных бозонов по собственным значениям энергии ϵ_k исходного диэлектрика

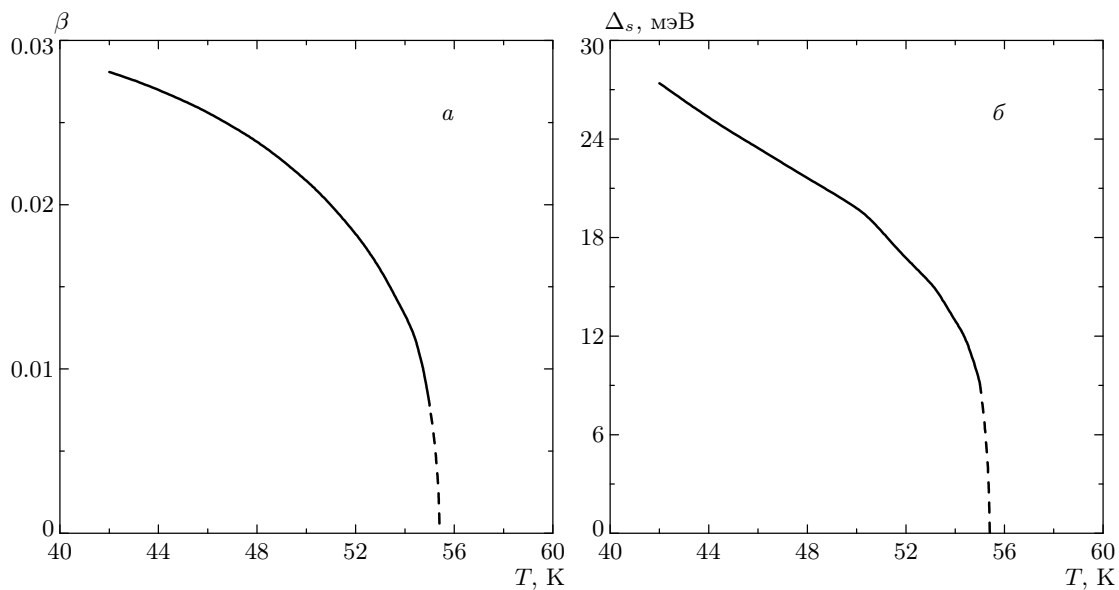


Рис. 16. Температурные зависимости амплитуды вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta(T)$ и щели Δ_s в спектрах одночастичных состояний, определенное по положению двух максимумов в плотностях около μ . Штриховые кривые — аппроксимация этих зависимостей по формулам (8.41) и (8.42), в которых константы определялись по данным трех последних точек для каждой зависимости. Параметры те же, что и для рис. 9

обращаются в нуль при температуре сверхпроводящего перехода $T_c \approx 55.4$ К. Число распространенных бозонов во много раз меньше числа локализо-

ванных бозонов. Отношение этих концентраций оказывается с хорошей точностью постоянным, равным $N_{ext}^{b0}(T)/N_{loc}^{b0}(T) = 0.072$.

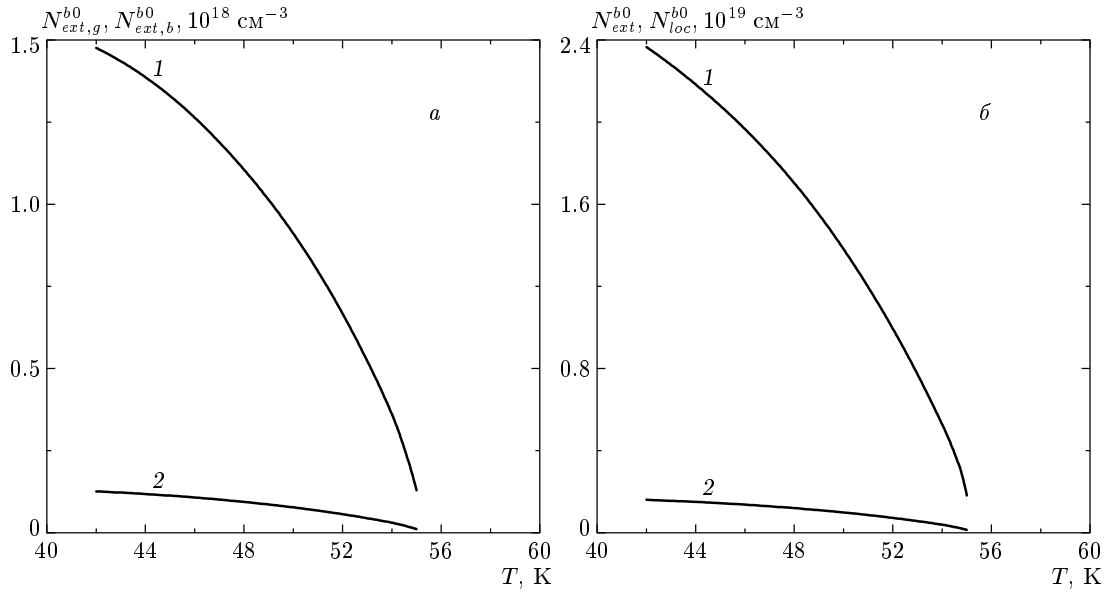


Рис. 17. Температурные зависимости концентраций бозонов в сверхпроводящем состоянии: *a* — концентрация пространственных бозонов в области исходной валентной зоны $N_{ext,b}^{b0}(T)$ (кривая 1) и в области исходной диэлектрической щели $N_{ext,g}^{b0}(T)$ (кривая 2); *б* — концентрация локализованных бозонов $N_{loc}^{b0}(T)$ (кривая 1) и полная концентрация распространённых бозонов $N_{ext}^{b0}(T)$ (кривая 2). Параметры те же, что и для рис. 9, $N_t = 0.1 \text{ \AA}^{-3}$

В расчетах электронной энергии до температуры $T \approx 54.5 \text{ К}$ точность была высокой ($\approx 10^{-5} \text{ эВ}$), а типичное изменение энергии составляло $\approx 10^{-4} \text{ эВ}$ при увеличении температуры на 1 К. При подходе к T_c имелась длительная релаксация расчетных параметров в использованной итерационной процедуре. Это приводило к ухудшению точности расчета, хотя скорость изменения энергии с температурой была существенно больше указанной величины. За переходом в металлическое состояние типичное изменение энергии составляло примерно $3 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$ при увеличении температуры на 1 К, а точность ее определения была несколько хуже указанной. Температурная зависимость электронной энергии при переходе сверхпроводник–металл представлена на рис. 18*a*. Следует обратить внимание на излом этой зависимости вблизи перехода. Температурная зависимость электронной теплоемкости представлена на рис. 18*б*. Обращает на себя внимание скачок теплоемкости, являющийся следствием перехода в сверхпроводящее состояние при уменьшении температуры ниже T_c . Ширина перехода составляет примерно 1 К.

Согласно рис. 18*б* величина скачка теплоемкости есть $\Delta C_{el} \approx 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ на примесный атом. В единицах постоянной Больцмана, k_B , этот скачок равен

$$\Delta C_{el} = 2.9 k_B \tag{6.43}$$

на примесный атом.

В теории БКШ скачок теплоемкости в расчете на один носитель заряда есть

$$\Delta C_{el} = 7 k_B T_c / \mu. \tag{6.44}$$

Согласно (6.43) в представленной теории необычной сверхпроводимости в легированных диэлектриках скачок теплоемкости в пересчете на один свободный носитель заряда оказывается очень большим по сравнению с типичным значением (6.44) в теории БКШ. Известно, что для легированных ВТСП-материалов скачок теплоемкости является большим — порядка несколько единиц Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [102–105]. В расчете на один носитель заряда, вводимый легированием в материал, наблюдаемое значение скачка теплоемкости согласуется с представленной выше оценкой на основе полученного результата (6.43).

В заключение отметим следующее. Физические свойства в нормальном металлическом состоянии определяются поверхностью Ферми и плотностью состояний. Исходя из этого, для представленных выше результатов как для нормальной, так и для сверхпроводящей фаз, можно найти концентрации локализованных N_{loc}^f и распространённых N_{ext}^f фермионов. В результате получим следующие соотношения

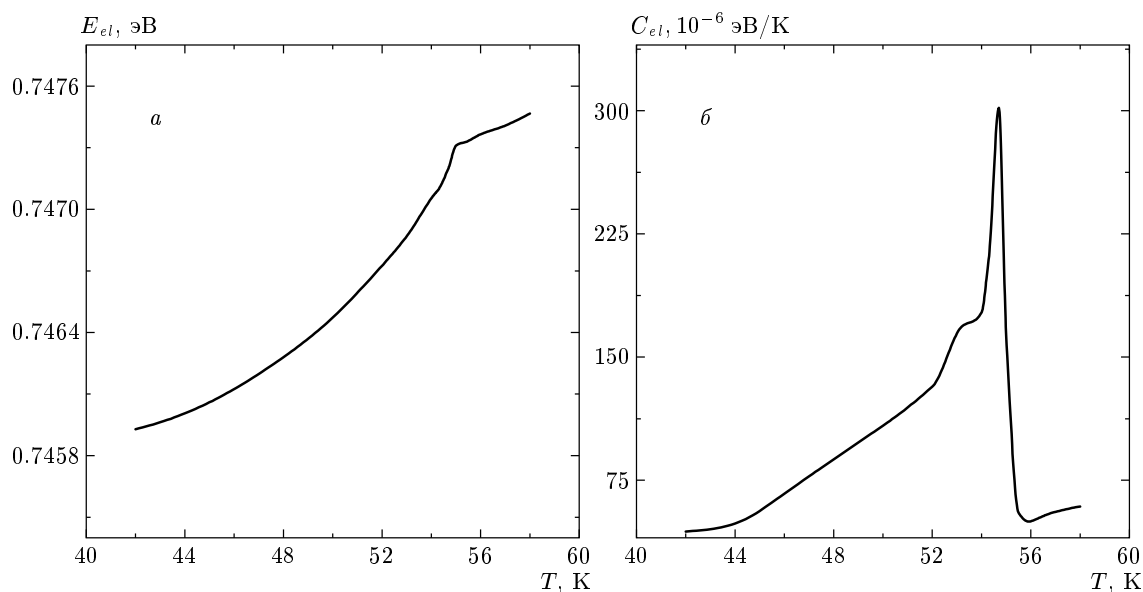


Рис. 18. Температурная зависимость электронной энергии при переходе сверхпроводник–металл (а). Температурная зависимость электронной теплоемкости (б). Параметры те же, что и для рис. 9

между концентрациями различных типов носителей заряда в щелевых примесных зонах невырожденно-го легированного диэлектрика:

$$N_{loc}^f \gg N_{ext}^f \gg N_{loc}^{b0} \gg N_{ext}^{b0}.$$

Эти соотношения ясно демонстрируют необычный характер сверхпроводящего состояния в легированном соединении.

6.5. Индуцированный легированием переход сверхпроводник–металл

В функции Грина для узельных фермионов (6.15) и бозонов (6.16) входят комплексные функции S_i , $i = 1, 3$ (6.17)–(6.19). Мнимые части функций S_i , которыми определяется затухание этих локализованных частиц, зависят от уровня легирования x . Аналогично, в функции Грина для распространенных фермионов (6.20) и бозонов (6.21) входят комплексные функции D_i , $i = 1, 3$ (6.22)–(6.24). Они также зависят от уровня легирования x и дают вклад в затухание этих распространенных частиц. Это ведет к качественному изменению основного состояния легированного соединения при изменении уровня легирования. Здесь мы приведем результаты расчета по изменению сверхпроводящего состояния в зависимости от x при фиксированной температуре, а также обсудим переход легированного соединения в нормальное состояние при увеличении x .

Для уровня легирования $x = 0.15$ спектральные плотности в сверхпроводящих состояниях $T = 45$ К представлены на рис. 10–12. С ростом уровня легирования параметр β , характеризующий локализованные бозоны, уменьшается. Изменение одночастичных спектров примесных зон вблизи химического потенциала при увеличении x показано на рис. 19 при $T = 45$ К. В случае $x = 0.18$ щели в плотностях локализованных (сплошная кривая на рис. 19а) и распространенных состояний (сплошная кривая на рис. 19б) немного различны и равны соответственно $\Delta_s^{loc} = 22.8$ мэВ и $\Delta_s^{ext} = 19.7$ мэВ. Плотность состояний в щели конечна. Значение $\beta = 0.0201$. При увеличении x распределения сдвигаются вправо, растет химический потенциал, а β уменьшается. В случае $x = 0.2$ имеем $\beta = 0.0134$. Щель в плотности локализованных состояний быстро исчезает, но при $x = 0.2$ ее еще можно определить (см. штриховую кривую на рис. 19а): $\Delta_s^{loc} = 20.5$ мэВ. Плотность распространенных состояний в области щели ($\Delta_s^{ext} = 15.1$ мэВ) увеличилась (см. штриховую кривую на рис. 19б) по сравнению с плотностью при $x = 0.18$.

Затухание спектральной плотности узельного бозонного состояния с ростом x показано на рис. 20. Это приводит к уменьшению β . Было найдено, что параметр β и, соответственно, концентрация локализованных бозонов обращаются в нуль при $x = 0.228$. На рис. 21 показаны энергетические распределения распространенных заряженных бозонов в сверхпро-

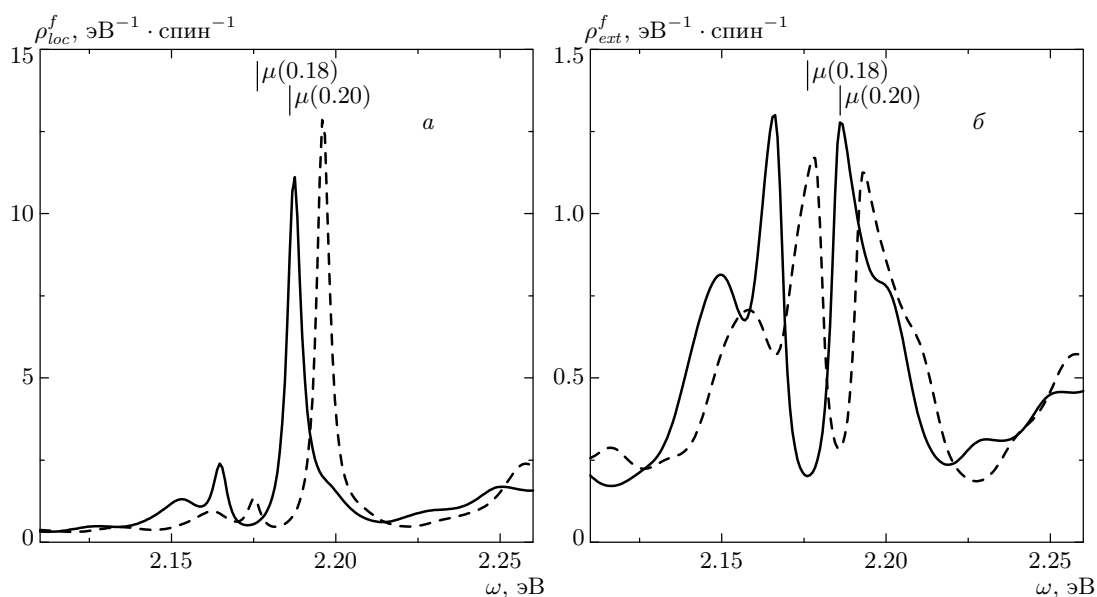


Рис. 19. Изменение одночастичных спектров примесных зон вблизи химического потенциала с ростом x при $T = 45$ К: a — локализованные состояния; b — распространенные состояния. Сплошные кривые — $x = 0.18$; штриховые кривые — $x = 0.2$. Параметры, за исключением x , те же, что и для рис. 9

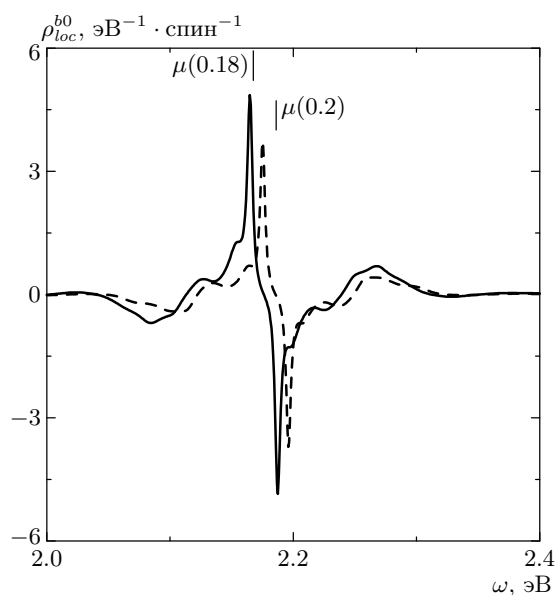


Рис. 20. Спектральные плотности узельного бозонного состояния вблизи химического потенциала при $x = 0.18$ (сплошные кривые) и $x = 0.2$ (штриховые кривые). Параметры, за исключением x , те же, что и для рис. 9

водящих состояниях при $x = 0.18$ (сплошные кривые) и $x = 0.2$ (штриховые кривые). Температура та же, $T = 45$ К. Эти распределения, остава-

ясь широкими, уменьшаются с увеличением x . Было получено, что концентрация распространенных бозонов также уменьшается, обращаясь в нуль при $x = 0.228$. В результате при этом уровне легирования имеет место переход сверхпроводник–металл в случае $T = 45$ К.

Таким образом, мы установили, что существует ограничение сверху на уровни легирования, при которых может возникать сверхпроводящее состояние в легированном соединении при фиксированной температуре. Кроме того, также должно существовать ограничение снизу на x . Это связано с ролью спиновых флуктуаций, приводящих к диэлектризации основного состояния соединения при низких уровнях легирования (см. разд. 4). К этому же выводу о переходе диэлектрик–сверхпроводник при низких значениях x приводят результаты исследований [85]. Однако в этой работе исследовался чисто электронный механизм фазовых переходов в легированном соединении без учета электрон-фононного взаимодействия.

К сожалению, нам не удалось исследовать численными методами решение общей системы уравнений (3.28)–(3.35) и (3.36)–(3.43) (хотя его нетрудно получить) с учетом как спиновых флуктуаций, приводящих к триплетному каналу спаривания (см. разд. 5 и [85]), так и электрон-фононного взаимодействия. Последнее может привести к особенно-

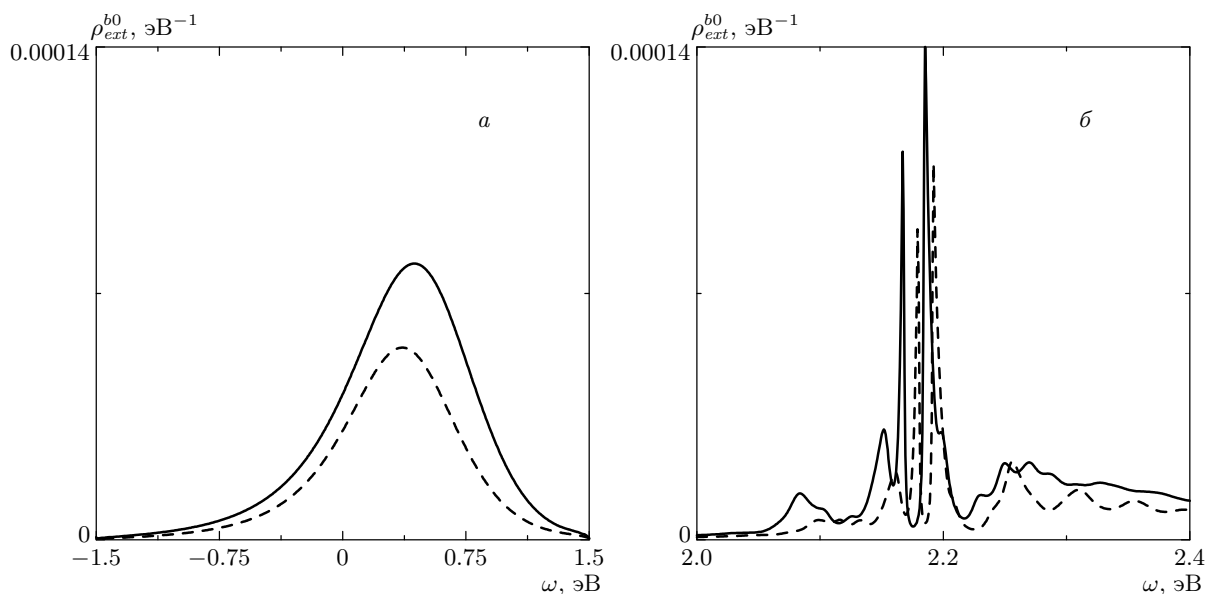


Рис. 21. Энергетические распределения распространенных заряженных бозонов в сверхпроводящих состояниях при $x = 0.18$ (сплошные кривые) и $x = 0.2$ (штриховые кривые). Параметры те же, что и для рис. 20

стям фазовых переходов при низких x . В частности, переход диэлектрик–сверхпроводник может, по-видимому, осуществляться через промежуточную фазу плохого металлического состояния с сильными спиновыми флуктуациями (см. разд. 4.5).

6.6. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от уровня легирования при больших значениях x

Установленное выше влияние на сверхпроводящее состояние уровня легирования x при фиксированной температуре приводит к выводу, что температура сверхпроводящего перехода также должна зависеть от x . В данном разделе исследуется эта зависимость при больших уровнях легирования.

На рис. 22 представлена зависимость $T_c(x)$ при $x \geq 0.15$. Видно, что T_c уменьшается с ростом x . Однако в нормальной фазе плотности локализованных и распространенных состояний, нормированные на единицу объема, растут при увеличении легирования и, следовательно, можно ожидать увеличения проводимости легированного соединения. Но, несмотря на это, в более проводящем металлическом состоянии сверхпроводимость отсутствует.

Отметим, что при $x > 0.25$ ухудшается точность расчета и сходимость итерационной процедуры. Для малых уровней легирования, по сравнению с указанными на рис. 22, нет смысла проводить расче-

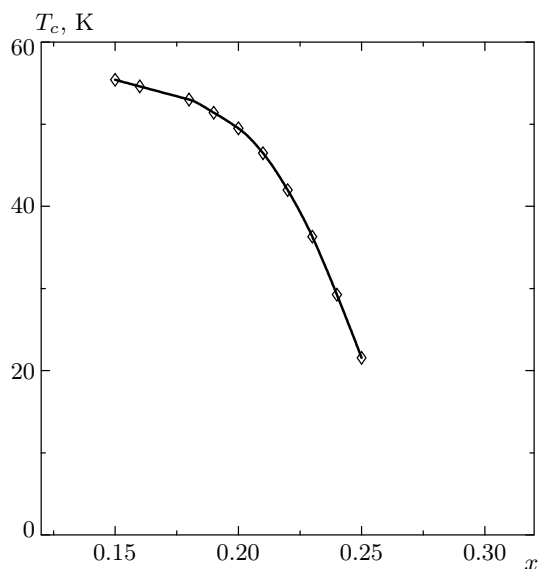


Рис. 22. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от уровня легирования при $x \geq 0.15$. Параметры, за исключением x , те же, что и для рис. 9

ты, поскольку в основном состоянии могут быть существенны спиновые флуктуации в системе. Однако влияние спиновых флуктуаций двояко. С одной стороны, они приводят к возникновению канала образования триплетных бозонов в сверхпроводя-

щем состоянии. С другой стороны, эти флуктуации подавляют сверхпроводимость, вызывая появление диэлектрической псевдощели в плотностях одночастичных состояний.

6.7. Электронные спектры фотоэмиссии

Одной из наиболее ярких особенностей электронных спектров фотоэмиссии с угловым разрешением является так называемая структура пик–провал–горб (peak–dip–hump), присущая сверхпроводящим купратам [45–47, 106–109]. Были проведены подробные исследования зависимости формы линии фотоэмиссии от волнового вектора, температуры и уровня легирования. Теоретическое понимание наблюдаемой формы линии остается противоречивым. В представленной выше теории сверхпроводимости в легированных невырожденных диэлектриках мы покажем интегральные по волновому вектору спектры фотоэмиссии в зависимости от температуры и уровня легирования.

Наблюдаемый фототок определяется одночастичной плотностью локализованных и распространённых состояний. Предположим, что сечение процесса для обоих типов носителей заряда одинаково. Типичное полное инструментальное разрешение, включающее анализатор и монохроматор, порядка 30–45 мэВ [46, 106–109]. Следовательно, фототок может быть представлен в виде

$$I_{PE}(\omega) = \frac{1}{\delta\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \frac{(\rho_{ext}^f(\omega_1) + \rho_{loc}^f(\omega_1))}{\exp\left(\frac{\omega_1 - \mu}{T}\right) + 1} \times \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_1}{\delta}\right)^2\right], \quad (6.45)$$

где δ определяется инструментальным разрешением. В расчетах полагалось $\delta = 23$ мэВ. Отсчет энергии проводился от химического потенциала в сверхпроводящем состоянии.

На рис. 23 представлены фотоэлектронные спектры для сверхпроводящих (сплошные кривые) и нормальных (штриховые кривые) состояний для двух уровней легирования $x = 0.15$ и $x = 0.24$. Прежде всего отметим, что свертка одночастичных плотностей состояний с гауссовой функцией инструментального разрешения приводит к существенному сглаживанию фотоэлектронных спектров. Это становится ясным, если сравнить спектры при $x = 0.15$ (рис. 23) с плотностями состояний, показанными на рис. 9 и 10 для того же уровня легирования. При $x = 0.15$ переход из нормального состояния

($T = 80$ К) в сверхпроводящее ($T = 45$ К) сопровождается изменением фотоэлектронного спектра, так что в форме линии возникает структура пик–провал–горб. При ухудшении инструментального разрешения (увеличение δ) провал в спектре уменьшается. В случае большего уровня легирования $x = 0.24$ ситуация иная. При переходе из нормального состояния ($T = 90$ К) в сверхпроводящее ($T = 25$ К) подобная структура в форме линии не возникает, но отчетливо видна перестройка одночастичной плотности состояний.

Таким образом, особенность электронных спектров фотоэмиссии, связанная со структурой формы линии пик–провал–горб, может быть объяснена перестройкой зон локализованных и распространённых состояний, сосуществующих вблизи поверхности Ферми, без привлечения таких дополнительных предположений, как, например, существование локальных куперовских пар или возникновение новых ветвей коллективных возбуждений в ВТСП-материалах.

6.8. Изотопический эффект

Возможность фоннного механизма сверхпроводимости часто обосновывается наблюдением изотопического эффекта. При замещении атома с массой M_1 его изотопом с массой M_2 ожидаемое изменение частоты мод, связанных, главным образом, с движением атома, дается приближенным соотношением $\Omega_1/\Omega_2 = \sqrt{M_2/M_1}$. В теории БКШ зависимость T_c от массы иона возникает из-за связи между температурой Дебая и M . Предсказываемая зависимость имеет вид $T_c M^\alpha = \text{const}$, где $\alpha \leq 1/2$ зависит от зонной структуры металла, включая области далекие от поверхности Ферми (как выше, так и ниже ее), и от взаимодействия между электронами. Конечно, при этом имеется в виду случай стопроцентного замещения изотопом.

К настоящему времени получено достаточно экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что электрон-фоннное взаимодействие является сильным в ВТСП-материалах (см. Введение). Однако данные об изотопическом сдвиге температуры сверхпроводящего перехода в купратах имеют противоречия. Так, в работах [110–112] сообщалось, что замещение кислорода ^{16}O на ^{18}O в купратах приводит к малой величине изотопического сдвига T_c , характеризуемого величиной $\alpha \approx 0.03$. С другой стороны, в работах [113–118] в результате такого замещения был обнаружен изотопический сдвиг T_c , сравнимый с предсказанием теории БКШ, или даже су-

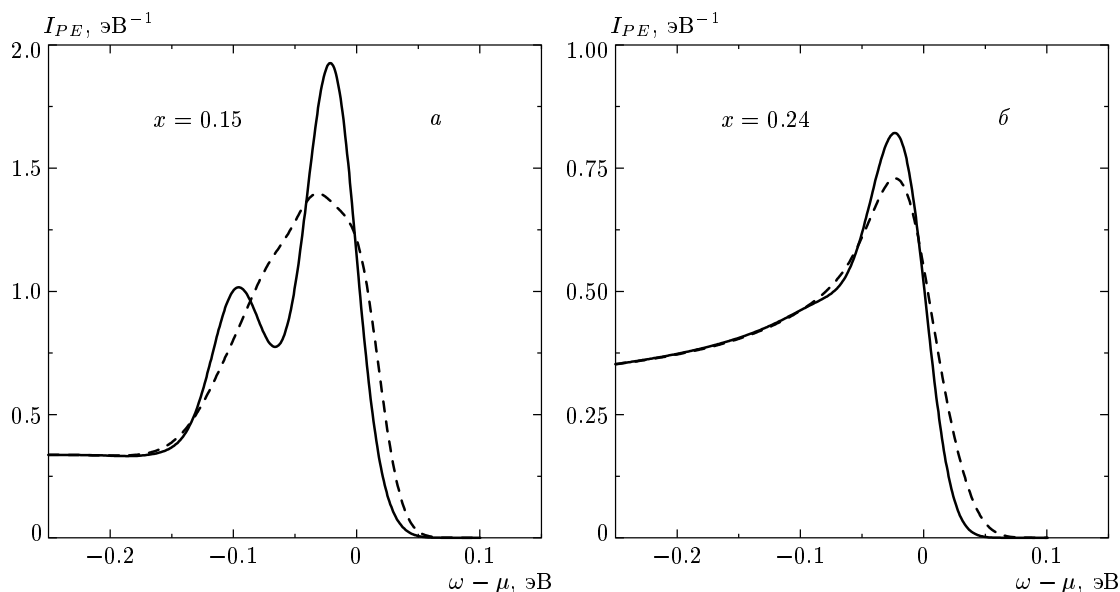


Рис. 23. Фотоэлектронные спектры для сверхпроводящих (сплошные кривые) и нормальных (штриховые кривые) состояний для двух уровней легирования $x = 0.15$ и $x = 0.24$. При $x = 0.15$ температура $T = 45$ К для сплошной кривой и $T = 80$ К для штриховой кривой. При $x = 0.24$ температура $T = 25$ К для сплошной кривой и $T = 90$ К для штриховой кривой. Параметры те же, что и для рис. 9

щественно больший сдвиг с $\alpha \approx 1$. Известна также точка зрения относительно изотопического сдвига T_c в ВТСП-купратах, которая сводится к следующему [113, 119, 120]. В недодопированной области, т. е. при легировании меньше оптимального, при котором T_c максимальна для конкретного соединения, замещение кислорода ^{16}O на ^{18}O приводит к изотопическому сдвигу T_c , который больше или сравним с результатом теории БКШ. В передопированной области при больших x этот сдвиг уменьшается.

Однако для различных купратов определенные области легирования могут быть экспериментально недостижимы. Это может привести к особенностям в наблюдаемом поведении $\alpha(x)$ и некоторым разногласиям в утверждениях о силе изотопического сдвига. На фазовой диаграмме $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ имеется критический уровень легирования $x \approx 0.05$, при котором имеет место переход в сверхпроводящее состояние. Далее T_c увеличивается с ростом x , достигая максимального значения при оптимальном $x \approx 0.15$. Затем T_c уменьшается в передопированной области и обращается в нуль при $x \approx 0.3$. Эта линия $T_c(x)$ является общим свойством легированных купратов. Похожая фазовая диаграмма имеет место для соединений $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ [121, 122] и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ [123], для которых экспериментально достижимы обе области легирования и, соответ-

ственно, обе концевые точки x существования сверхпроводимости. В других купратах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ [123], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [124] экспериментально достижимы, по-видимому, только области до оптимального легирования.

В представленном решении (6.15)–(6.26) для сверхпроводящего состояния зависимость T_c от энергии $\hbar\Omega$ фонона, а следовательно, и от массы иона, возникает из-за зависимости собственно-энергетических частей (6.36)–(6.38) от Ω . В определениях этих собственно-энергетических частей входят только спектральная плотность $\rho_{loc}^f(\omega)$ узельного фермиона для (6.36)–(6.37) и спектральная плотность $\rho_{loc}^{b0}(\omega)$ узельного синглетного бозона для (6.38).

В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ купратный слой находится между двумя промежуточными слоями состава $\text{La}_{1-x/2}\text{Sr}_{x/2}\text{O}$. Носители заряда, вводимые в систему при легировании, исходно являются локализованными. С учетом значения эффективного боровского радиуса область локализации носителя заряда может включать положения иона Sr и четырех ближайших к нему ионов O. Влияние замещения кислорода ^{16}O его изотопом ^{18}O на эффективную частоту мод, связанных главным образом с движением атомов O и Sr, представляет, строго говоря, отдельную задачу. Здесь мы пред-

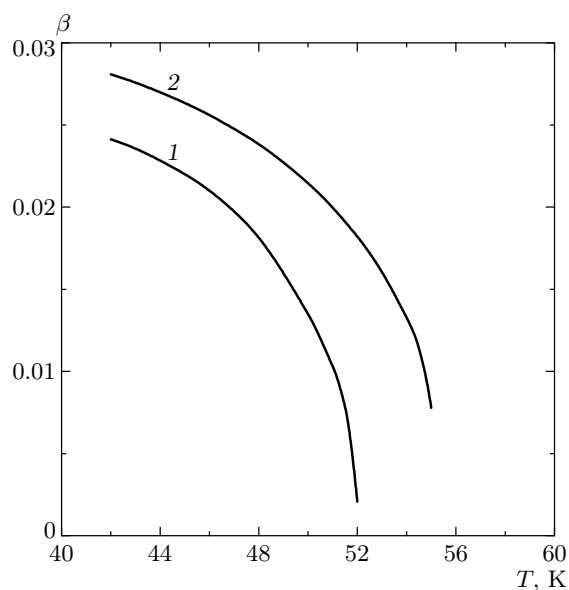


Рис. 24. Температурные зависимости амплитуды вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta(T)$ при $x = 0.15$: кривая 1 соответствует $\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ; кривая 2 соответствует зависимости, представленной на рис. 16

ставим результаты по ожидаемому максимальному изотопическому сдвигу T_c для фононного механизма образования сверхпроводящего состояния в легированных невырожденных диэлектриках. Для его исследования в решении, полученном в разд. 6, мы проводили замену частоты фононов $\Omega \rightarrow \Omega\sqrt{16/18}$, оставляя все другие параметры без изменений.

Для параметров, приведенных на рис. 9, и $x = 0.15$ температура сверхпроводящего перехода равна примерно 55.4 К. Это значение T_c получено для энергии фононов $\hbar\Omega = 30$ мэВ. Соответствующие результаты исследования сверхпроводящего состояния и перехода сверхпроводник–металл при изменении x и T представлены на рис. 10–18. При уменьшении фононной энергии T_c уменьшается. Кривая 1 на рис. 24 представляет температурную зависимость амплитуды вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta(T)$ для тех же параметров, включая x , кроме $\hbar\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ ≈ 28.28 мэВ. Для того чтобы более отчетливо показать изотопический эффект, мы также привели зависимость $\beta(T)$ при $\hbar\Omega = 30$ мэВ (кривая 2 на рис. 24, соответствующая зависимости, представленной на рис. 16). Мы нашли, что замена частоты фононов при неизменности всех других параметров, приведенных на рис. 9, приводит к

понижению температуры перехода до величины, равной $T_c \approx 52.07$ К. Следовательно, $\alpha = 0.526$ при $x = 0.15$, что близко к результату теории БКШ.

Отметим, что согласно рис. 24 величина $\beta(T)$ стремится к постоянному значению при низких температурах. Она также зависит от частоты фононов. Так, при $T = 42$ К имеем $\beta = 0.02808$ в случае $\hbar\Omega = 30$ мэВ. Замена $\Omega \rightarrow \Omega\sqrt{16/18}$ приводит к понижению $\beta = 0.02412$ при той же температуре. Тогда для параметра α_1 в зависимости $\beta M^{\alpha_1} = \text{const}$ получаем $\alpha_1 = 1.29$.

Изменение частоты фононов при сохранении остальных параметров приводит к существенному изменению электронной структуры сверхпроводящего состояния. На рис. 25а мы привели плотности одночастичных локализованных (кривая 1) и распространенных (кривая 2) состояний вблизи химического потенциала в сверхпроводящем состоянии при температуре $T = 52$ К, что очень близко к температуре перехода $T_c \approx 52.07$ К. Здесь использована замененная частота фононов. Отметим, что еще присутствует очень слабый провал в плотности распространенных состояний (см. вставку на рис. 25а). Спектральная плотность узельных бозонов вблизи μ показана на рис. 25б. Эта плотность дает малое значение параметра $\beta = 0.0021$.

Изотопический эффект проявляется также в температурной зависимости концентраций распространенных бозонов (кривая 1 на рис. 26а) и локализованных бозонов (кривая 1 на рис. 26б). Обе эти зависимости получены при замене частоты фононов. Критическая температура, при которой эти концентрации бозонов обращаются в нуль, равна $T_c \approx 52.07$ К. Для того чтобы отчетливо показать изотопический эффект, мы привели на рис. 26 их зависимости при $\hbar\Omega = 30$ мэВ с $T_c \approx 55.4$ К (кривые 2 на рис. 26а, б, соответствующие зависимостям, представленным на рис. 17). Видно, что уменьшение фононной энергии приводит к уменьшению концентраций бозонов. Отметим, что кривая 1 на рис. 26а представляет полную концентрацию распространенных бозонов, а отношение числа бозонов $N_{ext,g}^{b0}(T)$ в исходной валентной зоне оказывается постоянным и равным $N_{ext,g}^{b0}(T)/N_{ext,b}^{b0}(T) = 0.0823$. Число распространенных бозонов во много раз меньше числа локализованных бозонов. Отношение этих концентраций оказывается с хорошей точностью постоянным, равным $N_{ext}^{b0}(T)/N_{loc}^{b0}(T) = 6.95 \cdot 10^{-2}$. Оба последних отношения чуть меньше полученных при $\hbar\Omega = 30$ мэВ.

Отметим, что согласно рис. 26 концентрации бо-

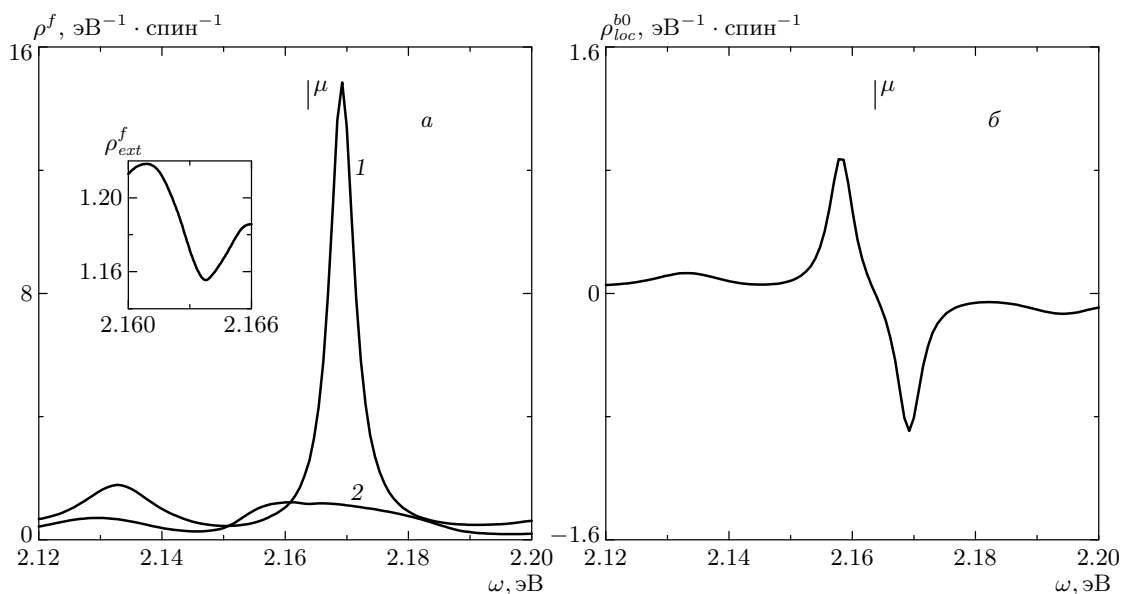


Рис. 25. а) Плотности одночастичных локализованных (кривая 1) и распространённых (кривая 2) состояний вблизи химического потенциала в сверхпроводящем состоянии при температуре $T = 52$ К; на вставке изображена особенность плотности распространённых состояний. б) Спектральная плотность узельных бозонов вблизи μ . Параметры, за исключением фоновой энергии $\hbar\Omega$, те же, что и для рис. 9

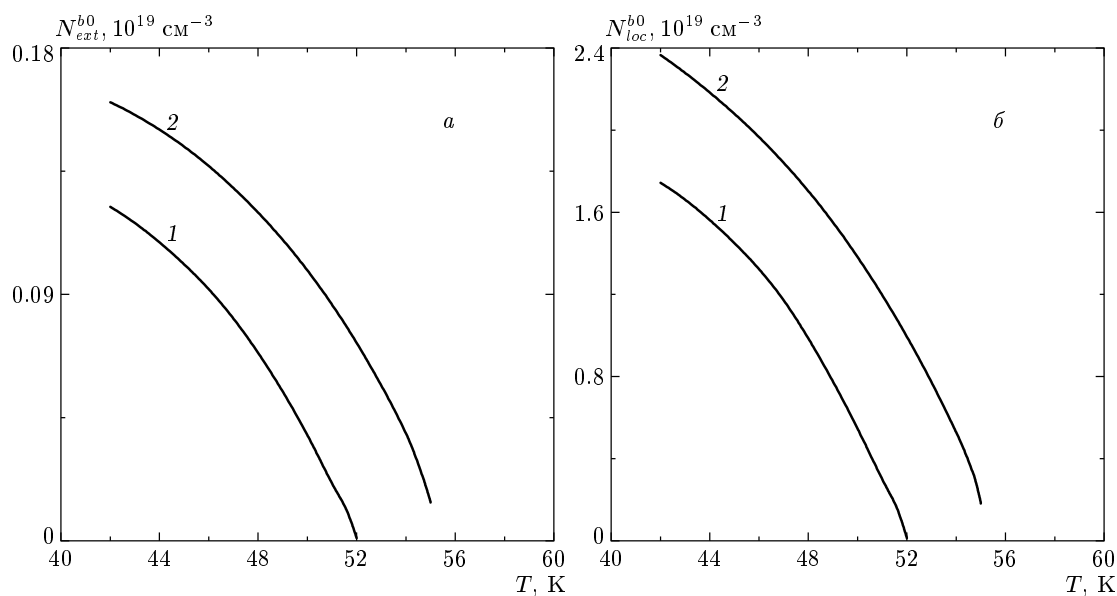


Рис. 26. Температурные зависимости концентраций распространённых бозонов (кривая 1 на рис. а) и локализованных бозонов (кривая 1 на рис. б) в сверхпроводящем состоянии, полученном при $x = 0.15$ и $\hbar\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ. Их зависимости при $\hbar\Omega = 30$ мэВ показаны кривыми 2. Остальные параметры те же, что и для рис. 9

зонов имеют тенденцию к насыщению при низких температурах. Эти предельные значения концентраций также зависят от частоты фононов. Мы можем оценить это влияние изотоп-эффекта по соотношению $N^{b0} M^{\alpha_2} = \text{const}$, используя полученные дан-

ные при наиболее низкой температуре $T = 42$ К. Так, для локализованных бозонов $\alpha_2 = 2.58$, а для распространённых бозонов $\alpha_2 = 2.32$.

Теперь исследуем изотоп-эффект при большем уровне легирования. При $x = 0.24$ и энергии фоно-

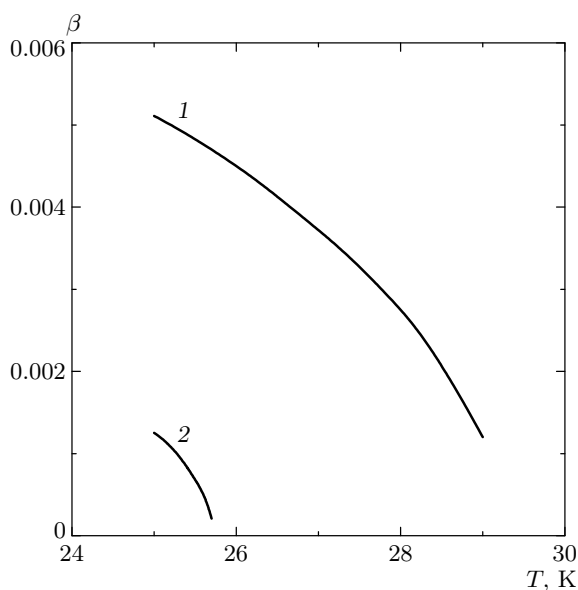


Рис. 27. Температурные зависимости амплитуды вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta(T)$ при $x = 0.24$: кривая 1 получена для фоновой энергии $\hbar\Omega = 30$ мэВ; кривая 2 получена для $\hbar\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ. Температура сверхпроводящего перехода для кривой 1 соответствует T_c на рис. 22 при $x = 0.24$

нов $\hbar\Omega = 30$ мэВ температура $T_c = 29.24$ К (рис. 22), а температурная зависимость амплитуды вероятности заполнения узельного бозонного состояния $\beta(T)$ представлена кривой 1 на рис. 27. Замена частоты фононов $\hbar\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ ≈ 28.28 мэВ при неизменности всех других параметров приводит к существенному уменьшению температурной области, где $\beta(T) \neq 0$, и понижению температуры перехода до величины, равной $T_c \approx 25.72$ К (кривая 2 на рис. 27). Из полученных данных для изотопического сдвига T_c получаем, что при $x = 0.24$ величина $\alpha = 1.08$, что значительно превышает предельное значение теории БКШ.

Влияние изотоп-эффекта на температурные зависимости концентраций локализованных бозонов при $x = 0.24$ показано на рис. 28, где кривая 1 получена при энергии фононов $\hbar\Omega = 30$ мэВ, а кривая 2 — при $\hbar\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ ≈ 28.28 мэВ. Вблизи T_c эти зависимости являются линейными. Видно, что уменьшение фоновой энергии приводит к резкому уменьшению концентраций локализованных бозонов. Отношение этих концентраций для представленных двух зависимостей приблизительно равно 16.59 при $T = 25$ К. Такое же резкое различие в концентрациях имеет место и для распростра-

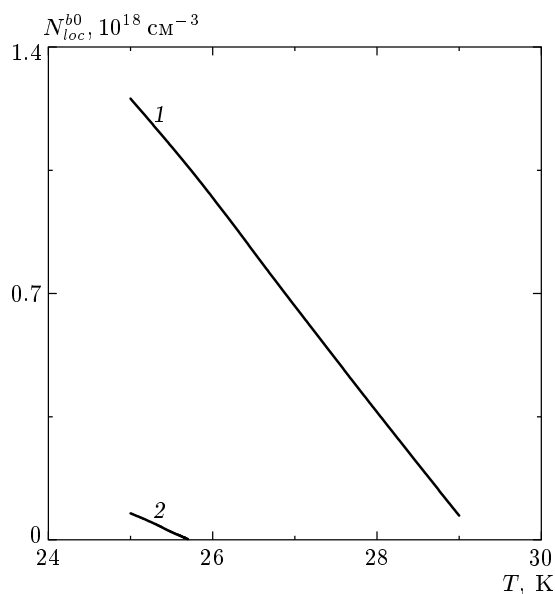


Рис. 28. Влияние изотоп-эффекта на температурные зависимости концентраций локализованных бозонов при $x = 0.24$. Кривая 1 получена при энергии фононов $\hbar\Omega = 30$ мэВ; кривая 2 — при $\hbar\Omega = 30\sqrt{16/18}$ мэВ ≈ 28.28 мэВ. Остальные параметры те же, что и для рис. 27

ненных бозонов, поскольку было получено, что отношение полной концентрации $N_{ext}^{b0}(T)$ распространенных бозонов к концентрации $N_{loc}^{b0}(T)$ локализованных бозонов приблизительно постоянно и равно примерно 0.377 при $x = 0.24$ для обоих значений энергий фононов.

Таким образом, предсказывается возможность очень сильного влияния изотоп-эффекта на концентрации бозонов в сверхпроводящем состоянии при температурах вдали от T_c .

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К необходимости исследования общей проблемы сверхпроводимости в примесных зонах легированных диэлектриков привел анализ известных авторам экспериментальных данных по изменению электронной структуры и положения химического потенциала в зависимости от уровня легирования в сверхпроводящих вольфрамовой бронзе Na_xWO_3 и купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Возникновение сверхпроводимости в этих трех легированных соединениях связано с образованием примесных зон в диэлектрической щели исходных кристаллов, а ферми-система является двухкомпонентной, при-

чем для этих купратов вблизи химического потенциала концентрация свободных носителей почти на порядок меньше концентрации локализованных носителей заряда.

Представлена теория фазовых переходов диэлектрик–металл и сверхпроводник–металл в легированных невырожденных диэлектриках. В нормальной фазе возможно образование диэлектрического состояния, индуцированного спиновыми флуктуациями в легированной системе, при низких уровнях легирования и температурах. При этом в спектральных плотностях примесных зон для локализованных и распространенных состояний открываются диэлектрические псевдощели Δ_p . Величина щели зависит как от уровня легирования, так и от температуры. Спиновые флуктуации затухают в легированной системе и, соответственно, $\Delta_p \rightarrow 0$ при увеличении уровня легирования и/или температуры. Однако еще при конечных значениях псевдощели плотность распространенных состояний внутри нее, которая мала по сравнению с плотностью локализованных состояний, плавно увеличивается. Это приводит к сценарию плавного перехода диэлектрик–металл при увеличении температуры или уровня легирования. Например, характерная температура, при которой происходит смена полупроводникового типа зависимости проводимости на металлический, будет плавно уменьшаться с ростом уровня легирования. Это металлическое состояние является необычным, по крайней мере, по следующим двум причинам. Во-первых, на поверхности Ферми существуют зоны локализованных и распространенных состояний, причем плотность локализованных состояний значительно превышает плотность распространенных состояний. Поэтому в таком состоянии плохого металла можно ожидать аномальных транспортных свойств по сравнению с обычными металлами. Во-вторых, в этом состоянии одночастичные функции Грина недиагональны в спиновом подпространстве. Наличие спиновых флуктуаций может привести к особенностям в поведении спиновой восприимчивости легированного соединения. Исследование влияния ширины зоны диэлектрика на переход диэлектрик–металл показало, что особенностью этого перехода является необходимость узких разрешенных зон исходных диэлектриков.

Сверхпроводящая фаза в легированном невырожденном соединении обладает весьма необычными свойствами по сравнению с предсказываемыми в теории БКШ. Механизм перехода в сверхпроводящее состояние в легированном невырожденном диэлектрике связан с образованием узельных бо-

зон-фермионных смешанных состояний. В отличие от теории БКШ, в этой необычной сверхпроводимости не возникает уравнение для сверхпроводящей щели. Вместо него ключевым моментом для сверхпроводящего перехода является нетривиальное решение уравнения для узельных локализованных синглетных бозонов. Их образование является предвестником возникновения заряженных распространенных бозонов в легированной системе. Хотя в теории не возникает уравнение для сверхпроводящей щели, эта щель в спектре одночастичных состояний распространенных состояний возникает. Но плотность одночастичных состояний в щели может быть конечной. Полученные соотношения между концентрациями локализованных фермионов N_{loc}^f , распространенных фермионов N_{ext}^f , локализованных бозонов N_{loc}^{b0} и распространенных бозонов N_{ext}^{b0} ясно показывают необычный характер сверхпроводящего состояния: $N_{loc}^f \gg N_{ext}^f \gg N_{loc}^{b0} \gg N_{ext}^{b0}$.

Распределение по энергии распространенных бозонов качественно отличается от энергетического распределения сверхпроводящего конденсата в теории БКШ. Дело в том, что электрон-фононное взаимодействие играет существенную роль в возникновении на узлах локализованных бозонов с нулевым спином. Как только в системе появились эти локализованные бозоны, возникает канал двухчастичных переходов по узельному ансамблю: локализованный бозон на j -м узле $\rightarrow -\mathbf{k}\mathbf{k}$ -пара в зонах распространенных состояний \rightarrow бозон на j_1 -м узле и так далее. Этот канал обусловлен гибридизацией в (2.1) и приводит к движению по решетке заряженных бозонов или, другими словами, к делокализации бозонов и образованию заряженных распространенных бозонов. Одночастичные переходы, вызванные гибридизацией, определяют, в основном, ширины примесных зон для фермионных состояний. Эти ширины коррелируют с шириной энергетического распределения распространенных бозонов, поскольку в образовании последних также существенную роль играет гибридизация. Типичным является то, что число распространенных бозонов в области исходной зоны, вдали от химического потенциала, более чем на порядок превышает их число в щелевой области около химического потенциала.

В общем случае в сверхпроводящем состоянии возможны как синглетный, так и триплетный канал спаривания. Спин-триплетный канал имеет место, только если конечна спектральная плотность спиновых флуктуаций в легированном соединении. В этом случае одночастичные функции Грина недиагональны по спиновому индексу, что может приве-

сти к особенностям спиновой восприимчивости соединения. Для фононного механизма сверхпроводимости со спин-синглетным каналом спаривания предсказывается переход сверхпроводник–металл в легированном соединении, вызванный изменениями температуры и/или уровня легирования, и большой изотопический эффект в сравнении с предельным значением теории БКШ для слабого и сильного электрон-фононных взаимодействий. Эти переходы наблюдаются в легированных ВТСП-материалах. Полученные температурная ширина сверхпроводящего перехода (≈ 1 К) и скачок теплоемкости в пересчете на один носитель заряда ($\approx k_B$) также являются типичными для купратов. Что касается изотопического сдвига T_c , который предсказывается большим ($\alpha \approx 1$), то в литературе имеются противоречивые сведения о его величине для купратов.

Хорошей проверкой теории было бы обнаружение сверхпроводимости (величина T_c не так принципиальна) в других легированных невырожденных диэлектриках. Оптимально, эти соединения должны быть трехкомпонентными для примеси внедрения или четырехкомпонентными для примеси замещения (дополнительная компонента для элемента, который замещается примесью). Диэлектрик должен обладать большой емкостью для вводимой примеси (≈ 10 атомных процентов без выпадения примесных фаз). Две оставшиеся компоненты должны удовлетворять следующим требованиям. С учетом необходимости исходной узости разрешенных зон составной частью исходного диэлектрика должен быть элемент переходных или редкоземельных металлов. Атомные орбитали (d или f) этого элемента должны участвовать в формировании зонной структуры диэлектрика вблизи диэлектрической щели. Важным параметром теории является электрон-фононное взаимодействие. Поэтому в качестве последней компоненты должен присутствовать один из легких электроотрицательных элементов, усиливающих степень ионности связей в исходном материале.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-16320).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Pines, Phys. Rev. **109**, 280 (1958).
2. М. Коэн, в кн. *Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов*, под ред. Л. П. Горькова, Мир, Москва (1972), с. 11.
3. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Наука, Москва (1978).
4. Дж. Блекмор, *Статистика электронов в полупроводниках*, Мир, Москва (1964).
5. J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **12**, 474 (1964).
6. E. Ambler, J. H. Colwell, W. R. Hosler, and J. F. Schooley, Phys. Rev. **148**, 280 (1966).
7. R. A. Hein, J. W. Gibson, R. S. Allgaier, B. B. Houston, R. L. Mazelsky, and R. C. Miller, Low Temp. Phys., LT9 (ed. by J. G. Daunt et al.), New York (1965), p. 604.
8. G. Hoppmann and E. Salje, Opt. Comm. **30**, 199 (1979); F. P. Koffyberg, K. Dwight, and A. Wold, Sol. St. Comm. **30**, 433 (1979).
9. P. Hagenmuller, Progr. Sol. St. Chem. **5**, 71 (1971).
10. A. Magneli, Nature **169**, 791 (1952).
11. Ch. J. Raub, A. R. Sweedler, M. A. Jensen, S. Broadston, and B. T. Matthias, Phys. Rev. Lett. **13**, 746 (1964).
12. A. J. Bevolo, H. R. Shanks, P. H. Sidles, and G. C. Danielson, Phys. Rev. B **9**, 3220 (1974).
13. M. R. Skokan, W. G. Moulton, and R. C. Morris, Phys. Rev. B **20**, 3670 (1979).
14. W. A. Kamitakahara, K. Schrnberg, and H. R. Shanks, Phys. Rev. Lett. **43**, 1607 (1979).
15. L. H. Cadwell, R. C. Morris, and W. G. Moulton, Phys. Rev. B **23**, 2219 (1981).
16. H. Srikanth and A. K. Raychaudhuri, J. Phys.: Condens. Matter **5**, L551 (1993).
17. H. R. Shanks, Sol. St. Comm. **15**, 753 (1974).
18. G. Hollinger, P. Pertosa, J. P. Doumerc, F. J. Himpsel, and B. Reihl, Phys. Rev. B **32**, 1987 (1985).
19. N. F. Mott, Phil. Mag. **35**, 111 (1977).
20. H. Hochst, R. D. Bringans, and H. R. Shanks, Phys. Rev. B **26**, 1702 (1982).
21. S. Reich and Y. Tsabba, Eur. Phys. J. B **9**, 1 (1999).
22. A. Shengelaya, S. Reich, Y. Tsabba, and K. A. Muller, Eur. Phys. J. B **12**, 15 (1999).
23. P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
24. E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).

25. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
26. T. Tohyama and S. Maekawa, *Physica C* **191**, 193 (1992).
27. N. Bulut, D. J. Scalapino, and S. R. White, *Phys. Rev. B* **50**, 7215 (1994).
28. S. Haas, A. Moreo, and E. D. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4281 (1995).
29. A. Moreo, S. Haas, A. W. Sandvik, and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **51**, 12045 (1995).
30. R. Preuss, W. Hanke, C. Grober, and H. G. Evertz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1122 (1997).
31. Ю. В. Копаев, *УФН* **172**, 712 (2002).
32. B. Reichl, T. Riesterer, J. G. Bednorz, and K. A. Muller, *Phys. Rev. B* **16**, 8804 (1987).
33. Г. М. Элиашберг, *Электронная структура и физические свойства ВТСП. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. Д. М. Гринберг, Мир, Москва (1990), с. 505.
34. Z.-X. Shen and D. S. Dessau, *Phys. Rep.* **253**, 1 (1995).
35. C. Quitmann, J. Ma, R. J. Kelly et al., *Physica C* **235-240**, 1019 (1994).
36. R. O. Anderson, R. Claessen, J. W. Allen et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3163 (1990).
37. J. D. Perkins, R. J. Birgeneau, J. M. Graybeal, M. A. Kastner, and D. S. Kleinberg, *Phys. Rev. B* **58**, 9390 (1998).
38. K. Tamazaki and S. Uchida, *Physica C* **235-240**, 1321 (1994).
39. E. Lai and R. J. Gooding, *Phys. Rev. B* **57**, 1498 (1998).
40. О. Е. Парфенов, А. А. Никонов, С. Н. Барило, Письма в *ЖЭТФ* **76**, 719 (2002).
41. B. Beschoten, S. Sadewasser, G. Guntherodt, and C. Quitmann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1837 (1996).
42. J. Takeya, Y. Ando, S. Komiya, and X. P. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077001 (2002).
43. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
44. М. В. Садовский, *СФХТ* **3**, 337 (1995).
45. Z.-X. Shen and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1771 (1997).
46. A. Ino, C. Kim, M. Nakamura et al., *Phys. Rev. B* **65**, 94504 (2002).
47. H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 227001 (2001).
48. D. Manske, I. Eremin, and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177005 (2001).
49. D. N. Basov, S. I. Woods, A. S. Katz et al., *Science* **283**, 49 (1999).
50. H. J. A. Molegraaf, C. Presura, D. van der Marel, P. H. Kes, and M. Li, *Science* **295**, 2239 (2002).
51. A. F. Santander-Syro, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps et al., E-print archives, cond-mat/0111539.
52. J. E. Hirsh and F. Marsiglio, *Phys. Rev. B* **62**, 15131 (2000).
53. A. S. Katz, S. I. Woods, E. J. Singley et al., *Phys. Rev. B* **61**, 5930 (2000).
54. M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, New York (1996).
55. А. Е. Каракозов, Е. Г. Максимов, and О. В. Долгов, E-print archives, cond-mat/0208170.
56. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
57. J. Orenstein and A. J. Millis, *Science* **288**, 468 (2000).
58. J. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (2000).
59. J. Zaanen, *Science* **286**, 251 (1999).
60. А. А. Абрикосов, *Phys. Rev. B* **57**, 8656 (1998).
61. А. А. Абрикосов, *Phys. Rev. B* **62**, 15156 (2000).
62. A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2101 (1997).
63. N. Harima, J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **64**, 220507(R) (2001).
64. A. Ino, T. Mizokawa, K. Kobayashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2124 (1998).
65. G. A. Thomas, D. H. Rapkine, S. L. Cooper et al., *Phys. Rev. B* **45**, 2474 (1992).
66. C. Chailout, J. Chenavas, S.-W. Cheong et al., *Physica C* **170**, 87 (1990).
67. P. C. Hammel and D. J. Scalapino, *Phil. Mag. B* **74**, 523 (1996).

68. А. И. Агафонов, Э. А. Манькин, ЖЭТФ **114**, 1765 (1998).
69. C. R. A. Catlow, M. S. Islam, and X. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L49 (1998).
70. А. И. Агафонов, Э. А. Манькин, Письма в ЖЭТФ **65**, 419 (1997).
71. P. P. Edwards, N. F. Mott, and A. S. Alexandrov, J. Supercond. **11**, 151 (1998).
72. P. C. Hammel, B. W. Statt, R. L. Martin et al., Phys. Rev. B **57**, R712 (1998).
73. J. K. Perry, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard, Phys. Rev. B **65**, 144501 (2002).
74. P. W. Anderson, Science **288**, 480 (2000).
75. S. Ciuchi, F. de Pasquale, S. Fratini, and D. Feinberg, Phys. Rev. B **56**, 4494 (1997).
76. E. V. L. de Mello and J. Ranninger, Phys. Rev. B **55**, 14872 (1997); Phys. Rev. B **58**, 9098 (1998).
77. K. A. Muller, J. Supercond. **12**, 3 (1999).
78. P. B. Allen and V. Perebeinos, Phys. Rev. B **60**, 10747 (1999).
79. B. K. Chakraverty, J. Ranninger, and D. Feinberg, Phys. Rev. Lett. **82**, 2621 (1999).
80. A. S. Alexandrov, Phys. Rev. B **61**, 12315 (2000).
81. M. Zoli, Phys. Rev. B **61**, 14523 (2000).
82. A. I. Agafonov and E. A. Manykin, Physica B **259-261**, 458 (1999).
83. А. И. Агафонов, Э. А. Манькин, ЖЭТФ **119**, 763 (2001).
84. A. I. Agafonov and E. A. Manykin, Phys. Rev. B **52**, 14571 (1995).
85. А. И. Агафонов, Э. А. Манькин, ЖЭТФ **117**, 182 (2000).
86. F. D. M. Haldane and P. W. Anderson, Phys. Rev. B **13**, 2553 (1976).
87. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
88. F. Yonezawa and T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. **35**, 357 (1966).
89. А. И. Агафонов Э. А. Манькин, ЖЭТФ **109**, 1405 (1996).
90. K. Morikawa, T. Mizokawa, A. Fujimori et al., Phys. Rev. B **54**, 8446 (1996).
91. Y. Okada, T. Amira, Y. Tokura et al., Phys. Rev. B **48**, 9677 (1993).
92. Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Arima, and F. Inaba, Phys. Rev. B **48**, 511 (1993).
93. T. Katsufuji, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **75**, 3497 (1995).
94. F. Inaba, T. Arima, T. Ishihawa et al., Phys. Rev. B **52**, R2221 (1995).
95. S. W. Robey, L. T. Hudson, C. Eylem, and B. Eichorn, Phys. Rev. B **48**, 562 (1993).
96. A. Fujimori, I. Hase, N. Nakamura et al., Phys. Rev. B **46**, 9841 (1992).
97. C. Y. Chen, E. C. Branlund, Chin Sung Bae et al., Phys. Rev. B **51**, 3671 (1995).
98. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1990).
99. P. P. Edwards, T. V. Ramakrishnan, and C. N. R. Rao, J. Phys. Chem. **99**, 5228 (1995).
100. C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, N. W. Preyer, and T. Thio, Phys. Rev. B **43**, 392 (1991).
101. G. A. Thomas, in: *High Temperature Superconductivity*, ed. by D. P. Tunstall and W. Barford, Adam Hilger, Bristol (1991), p. 169.
102. M. V. Nevitt, G. W. Grabtree, and T. E. Klippert, Phys. Rev. B **36**, 2398 (1987).
103. A. Junod, A. Bezinse, and J. Muller, Physica C **152**, 50 (1988).
104. S. E. Inderhees, M. B. Salamon, T. A. Friedman, and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. B **36**, 2401 (1987).
105. M. B. Salamon, S. E. Inderhees, J. P. Rice et al., Phys. Rev. B **38**, 885(RC) (1988).
106. J. D. Lee and A. Fujimori, Phys. Rev. Lett. **87**, 167008 (2001).
107. A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou et al., Nature **412**, 510 (2001).
108. M. R. Norman, H. Ding, J. C. Campuzano et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 3506 (1997).
109. J. C. Campuzano, H. Ding, M. R. Norman et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 3709 (1999).

110. B. Batlogg, R. J. Cava, A. Jayaraman et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2333 (1987).
111. D. E. Morris, R. M. Kuroda, A. G. Markelz, J. H. Nickel, and J. Y. T. Wei, *Phys. Rev. B* **37**, 5936 (1988).
112. J. P. Franck, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed. by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1994), p. 189.
113. M. K. Crawford, M. N. Kunchur, W. E. Farneth, E. M. McCarron III, and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **41**, 282 (1990).
114. M. K. Crawford, W. E. Farneth, E. M. McCarron III, R. L. Harlow, and A. H. Moudden, *Science* **250**, 1390 (1990).
115. H. J. Bornemann, D. E. Morris, H. B. Liu, and P. K. Narwankar, *Physica C* **191**, 211 (1992).
116. J. P. Franck, S. Harker, and J. H. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 283 (1993).
117. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9055 (1998).
118. D. Zech, H. Keller, K. Conder et al., *Nature (London)* **371**, 681 (1994).
119. J. P. Franck, J. Jung, and M. A.-K. Mohamed, *Phys. Rev. B* **44**, 5318 (1991).
120. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller et al., *J. Phys.: Condens Matter* **10**, 9055 (1998).
121. A. Fukuoka, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Iton et al., *Physica C* **265**, 13 (1996).
122. J. Hofer, R. Molinski, H. Keller et al., *Physica C* **297**, 103 (1998).
123. W. A. Groen, D. M. de Leeuw, L. F. Feiner et al., *Physica C* **165**, 55 (1990).
124. T. R. Chien, W. R. Datars, M. D. Lau, J. Z. Liu, R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **49**, 1342 (1994).