

1. Colbus J., Keel C. C., Blanc D. M. Notes on the strength of brazed joints // Welding J. – 1962. – 41, No 9. – P. 413.
2. Moffatt W. G., Wulff J. Strength of silver brazed joints in mild steel transaction AIME // J. Metals. – 1957. – 9, No 4. – P. 442–445.
3. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Пайка металлов. – Москва: Машиностроение, 1967. – 368 с.
4. Метфессель С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – Москва; Ленинград: Госэнергоиздат, 1963. – 206 с.
5. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
6. Batirev I. C., Alavi A., Finnis M., Deuter T. First Principles Calculation of Ideal Cleavage Energy // Phys. Rev. Letters. – 1999. – 82, No 7. – P. 1510–1514.
7. Cassie A. Contact angles // Discuss. Faraday Soc. – 1948. – 3, No 1. – P. 11–15.
8. Naidich Y., Voitovich R., Zabuga V. Wetting and Spreading in Heterogeneous Solid Surface – Metal Melt Systems // J. Colloid and Interface Sci. – 1995. – 174. – P. 104–111.
9. Красовский В. П., Костюк Б. Д., Чувашиов Ю. Н. Смачивание базальтового материала расплавом алюминия // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1997. – № 33. – С. 31–34.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.11.2006

УДК 539.184.26:592.2

© 2007

П. К. Ніколюк, В. Я. Ніколайчук, В. Г. Дзісь, В. М. Чубатюк,
А. В. Ющенко

Явище дегібридизації в купратах

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Б. Молодкіним)

The physical essence of the dehybridization phenomenon is clarified. This question is a matter of principle for the explanation of the physical nature of the δ -resonance peaks of electronic states in high- T_c superconductors. It has been shown that the main cause of the dehybridization is the relative energy compactness of Cu–O–Cu bonds.

Протягом останніх років в науковій літературі з'явилися повідомлення [1–3] про мікроскопічні неоднорідності розподілу заряду у високотемпературних надпровідниках (ВТНП). Мова йде про так звані смужки (stripes), що виникають в результаті модуляцій електронних станів. Поява таких аномальних особливостей в розподілі електронних станів викликає особливий інтерес, оскільки може бути пов'язана із створенням умов для виникнення стану високотемпературної надпровідності. З метою виявлення фізичної природи описаних аномалій в даній роботі проведено теоретичне дослідження впливу електронних дефектів на електронну структуру ВТНП. Дане дослідження базується на відкритому одним із авторів явищі дегібридизації. Вперше це явище спостерігалось для сполуки EuCu_2Si_2 [4, 5]. В подальшому аналогічний феномен був знайдений для інтерметалідів CeCu_2Si_2 [6, 7], LaCu_2Si_2 , YbCu_2Si_2 та ScCu_2Si_2 [8]. Характерно, що всі перелічені вище тернарні сполуки є ізоструктурними гомологами і належать до структурного типу ThCr_2Si_2 . Проте дослідження електронно-енергетичної структури сполук ряду RCuSi (R – Ce, Yb), що належать до

структурного типу Fe_2P [9], та сполук RCu_4Al_8 (структурний тип ThMn_{12}) показало [10], що і в даних системах сполук спостерігаються дегібридаційні ефекти.

Таким чином, прояв дегібридаційних особливостей у сполуках різних структурних типів показує, що згадане явище має універсальний характер і властиве не тільки купратам різних структурних типів систем $\text{R}-\text{Cu}-\text{Si}$ або $\text{R}-\text{Cu}-\text{Al}$, а взагалі будь-яким сполукам, сплавам, твердим розчинам або окислам, до складу яких входить мідь. В цьому відношенні доцільно зауважити, що всі без винятку високотемпературні надпровідники є купратами. Отже, можна припустити, що у ВТНП виняткову роль у виникненні надпровідності відіграють атоми міді якраз завдяки дегібридаційному впливу на структуру електронних станів.

У зв'язку із згаданими обставинами необхідно зупинитися на з'ясуванні фізичної природи дегібридації електронних станів. Суть феномена зумовлена, перш за все, особливостями електронної структури $3d$ -оболонки Cu . Ця оболонка є енергетично стійкою [11] завдяки електронній конфігурації $3d^{10}$ і компактною, спроможною розділяти електронні стани атомів-компонентів сполуки та активувати їх до рівня Фермі. В результаті густина електронних станів в околі фермівських енергій $g(E_F)$ помітно зростає. Остання обставина є особливо актуальною, оскільки зростання $g(E_F)$ суттєво впливає на кінетичні, магнітні, калориметричні та надпровідні характеристики сполук. Зокрема, електрон-фононна взаємодія тим сильніша, чим більше $g(E_F)$: згідно з найпростішою моделлю, константа електрон-фононої взаємодії λ_{ep} прямо пропорційна $g(E_F)$.

Треба зауважити, що у випадку ВТНП роль дегібридаційного фактора виконує не сама мідь, а структурні елементи $\text{Cu}-\text{O}$. Кисень, що є сильним окислювачем, спричиняє утворення стійких гібридних орбіталей типу $\text{O}2p-\text{Cu}3d$. Таким чином, енергетична стійкість $3d^{10}$ -оболонки Cu передбачає енергетичну стійкість гібридних орбіталей типу $\text{O}2p-\text{Cu}3d$. Саме площини $\text{Cu}-\text{O}$ є структурними елементами ВТНП, відповідальними за виникнення надпровідного стану.

У випадку ВТНП структурні елементи $\text{Cu}-\text{O}$ відіграють роль специфічних електронних дефектів, що спричиняють збурення електронної системи кристала подібно до того, як це спостерігається у випадку тернарних купратів систем $\text{R}-\text{Cu}-\text{Si}$ та $\text{R}-\text{Cu}-\text{Al}$.

Нехай в результаті збурення електронних станів валентної зони ВТНП енергія електронних рівнів зростає на величину U . Тоді гамільтоніан такої системи матиме вигляд

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \quad (1)$$

де \hat{H}_0 — гамільтоніан ідеального кристала; \hat{U} — оператор збурення, джерелом якого є структурні елементи $\text{Cu}-\text{O}$, періодично розташовані по всьому кристалу.

Густина станів $g(E)$ в загальному випадку [12] подається як сума δ -функцій від точних власних значень

$$g(E) = \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) = \text{Sp} \delta(E - \hat{H}), \quad (2)$$

де E_{ν} — власні значення гамільтоніана H ; $\text{Sp} \delta(E - \hat{H})$ — шпур.

Визначимо функцію Гріна $\hat{G}(E)$ даної системи через повний гамільтоніан таким чином:

$$\hat{G}(E) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{E - \hat{H} - is}. \quad (3)$$

Оператор $\delta(E - \hat{H})$ із (2) пов'язаний з функцією Гріна тотожністю Сохоцького [13]

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{E - \hat{H} - is} = P\left(\frac{1}{E - \hat{H}}\right) + i\pi\delta(E - \hat{H}), \quad (4)$$

де P — символ головного значення; $\delta(E - \hat{H})$ — дельта-функція.

Із (2), (3) і (4) отримуємо

$$g(E) = \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\nu} (E - \hat{H} - is)^{-1} = \frac{1}{\pi} \text{Im}[\text{Sp } G(E)]. \quad (5)$$

Припустимо тепер, що нам відома незбурена функція Гріна системи

$$\hat{G}_0(E) = (E - \hat{H}_0 - is)^{-1}. \quad (6)$$

Для її побудови потрібно знати власні функції і власні значення гамільтоніана \hat{H}_0 .

Із (1), (3) і (6) отримуємо:

$$[\hat{G}(E)]^{-1} = [\hat{G}_0(E)]^{-1} - \hat{U} = [\hat{G}_0(E)]^{-1} \cdot [1 - \hat{G}_0(E)\hat{U}]. \quad (7)$$

Перетворивши (7), матимемо

$$\hat{G}(E) = [1 - \hat{G}_0(E)\hat{U}]^{-1} \hat{G}_0(E). \quad (8)$$

Для довільного оператора \hat{A} має місце співвідношення

$$\det \hat{A} = \exp(\text{Sp } \ln \hat{A}). \quad (9)$$

Тоді, врахувавши, що $\frac{d}{dE}[\ln \hat{G}(E)] = -\hat{G}(E)$, для $\text{Sp } \hat{G}(E)$ матимемо

$$\begin{aligned} \text{Sp } \hat{G}(E) &= -\frac{d}{dE}[\text{Sp } \ln \hat{G}(E)] = \frac{d}{dE}[\text{Sp } \ln(1 - \hat{G}_0(E)\hat{U})] - \frac{d}{dE}[\text{Sp } \ln \hat{G}_0(E)] = \\ &= \frac{d}{dE}[\ln \det(1 - \hat{G}_0(E)\hat{U})] + \text{Sp } \hat{G}_0(E), \end{aligned}$$

де використано (8) і (9).

Для густини станів згідно з (5) одержуємо:

$$g(E) = g_0(E) + \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{d}{dE}[\ln \det(1 - \hat{G}_0(E)\hat{U})], \quad (10)$$

де через $g_0(E)$ позначено $(1/\pi) \text{Im}[\text{Sp } \hat{G}_0(E)]$.

Співвідношення (10) дає принциповий розв'язок задачі про зміну густини станів під дією збурення \hat{U} . В принципі, таке збурення може бути зумовлено різними причинами (атомами домішок, вакансіями тощо). Проте в даному випадку мова йде про своєрідні електронні дефекти, утворені замкнутими електронними орбіталами типу $\text{Cu}3d-02p$, які спричиняють перерозподіл електронних станів валентної зони ВТНП.

Зобразимо власні функції і власні значення гамільтоніана \hat{H}_0 у вигляді

$$a_n(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \exp(ik\mathbf{R}_n), \quad E(\mathbf{k}) = \beta(\mathbf{k}), \quad (11)$$

де \mathbf{k} пробігає першу зону Бріллоена; N — число вузлів решітки; \mathbf{R}_n — радіус-вектор вузла із номером n ; $\beta(\mathbf{k})$ — закон залежності енергії зонних електронів від хвильового вектора.

Тоді матричні елементи функції Гріна $\widehat{G}_0(E)$ матимуть вигляд

$$[\widehat{G}_0(E)]_{mn} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_m^*(\mathbf{k})a_n(\mathbf{k})}{[E - \beta(\mathbf{k}) - is]} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m))}{[E - \beta(\mathbf{k}) - is]}. \quad (12)$$

Знайдемо тепер матрицю

$$(1 - \widehat{G}_0(E)\widehat{U})_{mn} = \delta_{mn} - [\widehat{G}_0(E)]_{mn}U_{mn}. \quad (13)$$

Ермітовому оператору \widehat{U} відповідають матричні елементи U_{mn} , що виражаються через хвильові функції типу χ_{3d-2p} . Такі функції не гібридизуються з хвильовими функціями найближчого оточення. Остання обставина зумовлена компактністю (Cu–O)-орбіталей. Показником такої компактності є участь даних орбіталей у дегібридаційних електронних процесах. В зв'язку з цим матричні елементи U_{mn} можна подати у вигляді

$$U_{mn} = \int \chi_m^*(\mathbf{r})\widehat{U}\chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = U\delta_{mn}, \quad (14)$$

оскільки

$$\widehat{U}\chi_n = U\chi_n,$$

де χ_n — хвильові функції, що описують замкнуті орбіталі (3d-2p)-типу; \mathbf{R} — радіус-вектор, кратний періоду кристалічної решітки; U — потенціал збурення електронної системи, тобто власні значення оператора \widehat{U} .

Запишемо (13) з урахуванням (14):

$$\begin{aligned} (1 - \widehat{G}_0(E)\widehat{U})_{mn} &= \delta_{mn} - \left\{ N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)]}{[E - \beta(\mathbf{k}) - is]} \right\} U\delta_{mn} = \\ &= \delta_{mn} - N^{-1}U \sum_{\mathbf{k}} [E - \beta(\mathbf{k}) - is]^{-1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Із (15) видно, що матриця $(1 - \widehat{G}_0(E)\widehat{U})_{mn}$ є діагональною з однаковими матричними елементами, що дорівнюють

$$1 - N^{-1}U \sum_{\mathbf{k}} (E - \beta(\mathbf{k}) - is)^{-1}. \quad (16)$$

Тоді

$$\det(1 - \widehat{G}_0(E)\widehat{U})_{mn} = \left[1 - N^{-1}U \sum_{\mathbf{k}} (E - \beta(\mathbf{k}) - is)^{-1} \right]^N. \quad (17)$$

Введемо позначення $F(E) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} (E - \beta(\mathbf{k}) - is)^{-1}$.

Після цього (17) набуде вигляду

$$[1 - UF(E)]^N.$$

Визначимо тепер

$$\frac{d}{dE} \{ \ln[1 - UF(E)]^N \} = -N \frac{[UF(E)]}{[1 - UF(E)]}.$$

Згідно з (10), матимемо

$$g(E) = g_0(E) + \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{[-NUF(E)]}{[1 - UF(E)]} = g_0(E) - \frac{NU}{\pi} \operatorname{Im} \frac{[F(E)]}{[1 - UF(E)]}. \quad (18)$$

Якщо $E > \max \beta(\mathbf{k})$ або $E < \min \beta(\mathbf{k})$, то $F(E)$ та $F(E)$ є дійсні величини, а уявна частина (18) відмінна від нуля лише у випадку

$$1 = UF(E), \quad (19)$$

що являє собою рівняння для знаходження енергії локалізованих станів.

Тепер, згідно з (4) і (18), матимемо

$$g(E) = g_0(E) + UNF(E)\delta(1 - F(E)U) = g_0(E) + N\delta(E - E_L), \quad (20)$$

де E_L — енергія локалізованого δ -подібного резонансного піку.

Таким чином, у густині станів виникає пік δ -подібного характеру, величина якого пропорційна N -кількості вузлів, утворених структурними елементами Cu—O. Як видно із (20), порівняно з одиничною домішкою величина δ -подібного піку зростає в N раз. Це зумовлено тим, що Cu—O-елементи відіграють роль електронних дефектів, періодично розташованих у межах всієї кристалічної решітки ВТНП.

Нехай тепер $\min \beta(\mathbf{k}) < E < \max \beta(\mathbf{k})$. Тоді в околі E_L , що є розв'язком рівняння $1 = U \operatorname{Re} F(E)$, для $g(E)$ із (18) отримуємо

$$\begin{aligned} g(E) &= g_0(E) + N \operatorname{Re} F(E) \frac{\pi U}{N} g_0(E) \left[(1 - U \operatorname{Re} F(E))^2 + \left(\frac{\pi U}{N} g_0(E) \right)^2 \right]^{-1} \approx \\ &\approx g_0(E) + \frac{\Gamma N}{U} [(E - E_L)^2 + \Gamma^2]^{-1}, \end{aligned} \quad (21)$$

де $\Gamma = \pi g_0(E_L)/(N \operatorname{Re} F(E_L))$ — ширина рівня; враховано, що має місце співвідношення $\operatorname{Im} F(E) = (\pi/N) \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - \beta(\mathbf{k})) = (\pi/N) g_0(E)$.

Зростання $g(E)$, що виражається співвідношеннями (20) та (21), відповідає експериментальним результатам [4–7]. Таке резонансне зростання густини заповнених електронних станів, локалізованих в околі фермієвських енергій, має принципове значення у відношенні переходу сполуки до стану надпровідності.

Проведені експериментальні [4–7] та теоретичні дослідження показали високий ступінь кореляції і самоузгодженості. Це дозволяє розглядати атоми Cu у випадку сполук системи R—Cu—Si, а також структурні елементи Cu—O у випадку ВТНП як електронні дефекти, що сильно збурюють електронну систему даних класів сполук. Це збурення проявляється у виникненні δ -подібних резонансних піків електронних станів, що формуються в околі рівня Фермі в результаті дії дегібридаційного фактора.

1. Howald C., Eisaki H., Kaneko N. et al. Periodic density-of-states modulations in superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$ // Phys. Rev. B. – 2003. – **67**, No 1. – P. 014533-1–014533-10.

2. *Podolsky D., Demler E., Damle K. et al.* Translational symmetry breaking in the superconducting state of the cuprates: Analysis of the quasiparticle density of states // *Ibid.* – No 9. – P. 094514-1–09514-11.
3. *Degang Zhang, Ting C. S.* Energy-dependent modulations in the local density of states of the cuprate superconductors // *Ibid.* – No 18. – P. 100506-1–100506-4.
4. *Ніколюк П. К., Шнерко В. Н., Гринчук В. Г., Шкрабалюк П. А.* Рентгеновские полосы соединения EuCu_2Si_2 // *Укр. физ. журн.* – 1990. – **35**, № 7. – С. 1076–1077.
5. *Ніколюк П. К.* Резонанс Абрикосова-Сула в CeCu_2Si_2 та EuCu_2Si_2 // *Металлофиз. и новейшие технологии.* – 2001. – **23**, № 10. – С. 176–180.
6. *Ніколюк П. К.* Фотоелектронне та рентгеноспектральне дослідження інтерметаліду CeCu_2Si_2 // *Укр. физ. журн.* – 2001. – **46**, № 7. – С. 752–754.
7. *Ніколюк П. К.* Явище дегібридизації в сполуці CeCu_2Si_2 // *Металлофиз. и новейшие технологии.* – 2001. – **23**, № 2. – С. 147–152.
8. *Nikolyuk P. K., Dzis V. G., Martyniuk V. D. et al.* Dehybridization in cuprates // *Укр. физ. журн.* – 2004. – **49**, No 10. – P. 996–999.
9. *Гладышевский Е. И., Бодак О. И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. – Львов: Высш. шк., 1982. – 253 с.
10. *Щерба І. Д., Котур Б. Я.* Залежність структури валентної зони від заселеності d-металу в сполуках систем Sc – M – Si // *Укр. физ. журн.* – 1996. – **41**, № 1. – С. 118–120.
11. *Kang J.-S., Allen J. V., Gunnarsson O. et al.* Origin of heavy-fermion behavior in CeCu_2Si_2 // *Phys. Rev. B.* – 1990. – **41**, No 10. – P. 6610–6615.
12. *Уайт Р.* Квантовая теория магнетизма. – Москва: Мир, 1985. – 303 с.
13. *Владимиров В. С.* Уравнения математической физики. – Москва: Наука, 1988. – 512 с.

*Вінницький інститут економіки
Тернопільського державного
економічного університету*

Надійшло до редакції 30.10.2006