Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 514–517 УДК 538.913

Изменение электронной плотности в кристаллах $YBa_2Cu_3O_7$ при замещении Y^{3+} ионом Pr^{4+}

В. А. Волошин, П. Н. Михеенко, В. В. Бабенко,
В. Г. Бутько, И. М. Резник, Я. И. Южелевский

Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 8 июля 1994 г., после переработки 16 декабря 1994 г.

Проведен расчет и построены карты распределения электронной плотности (ЭП) ячеек кристаллов $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$ и $Pr^{4+}Ba_2Cu_3O_7$. Показано, что замена иона Y^{3+} ионом Pr^{4+} приводит к деформации распределения ЭП вблизи CuO_2-плоскостей. Сделано предположение, что сверхпроводящий ток протекает в двумерных слоях минимальной ЭП.

Проведено разрахунок та побудовано карти розподілу електронної густини (ЕГ) элементарних комірок кристалів $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$ та $Pr^{4+}Ba_2Cu_3O_7$. Показано, що заміна іона Y^{3+} іоном Pr^{4+} деформує розподіл ЕГ поблизу CuO_2-площини. Зроблено припущення, що надпровідний струм тече у двовимірних шарах мінімальної ЕГ.

Введение

Как известно, замена иттрия (частичная или полная) одним из редкоземельных элементов слабо влияет на сверхпроводящие свойства соединения $Y_{1-x}Re_xBa_2Cu_3O_7$. Однако празеодим является исключением из этого правила: присутствие в соединении ионов празеодима приводит к подавлению сверхпроводимости. Для выяснения причины такого влияния важно выявить различия электронной структуры систем с празеодимом и с иттрием.

Структура ячейки $YBa_2Cu_3O_7$ при $a = 3{,}89004$ Å, $b = 3{,}82804$ Å, $c = 11{,}65411$ Å представлена в таблице и на рис. 1.

Таблица

Координаты атомов ячейки $YBa_2Cu_3O_7$ (относительно иона Y)

Атомы	x, Å	y, Å	z, Å
Ba	0,0000	0,0000	0,3147
Cu1	0,5000	0,5000	0,5000
Cu2	0,5000	0,5000	0,1441
O4	0,5000	0,5000	0,3407
O3	0,5000	0,0000	0,1210
O2	0,0000	0,5000	0,1240
O1	0,0000	0,5000	0,5000

Важно выяснить распределение ЭП вблизи ионов Pr и Y, находящихся между слоями Cu2–O2–O3. Эти слои, как считается, играют ключевую роль в понимании природы сверхпроводящего состояния. Заметим, что координаты z для Cu2 и O2 (таблица) несколько различаются, делая эти слои гофрированными.

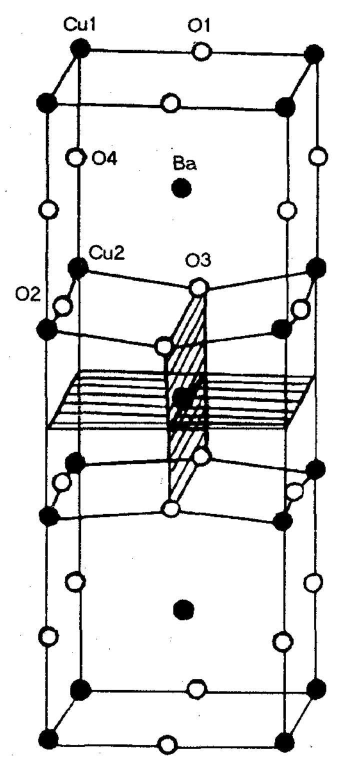

Рис. 1. Структура $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Y^{3+}, Pr^{4+}$). Заштрихованные плоскости соответствуют изображению на рис. 2–5. Плоскость, ограниченная ионами кислорода, соответствует рис. 2, 4. Перпендикулярная к ней — рис. 3, 5.

Много работ (см. обзор [1]) посвящено выяснению вопроса о валентности празеодима в данном соединении (три или четыре). Четкий ответ на него пока не найден. Однако достаточно достоверно известно, что в зависимости от расстояния до лигандов (кислорода, хлора и т.д.) (s) число электронов празеодима, участвующих в образовании химической связи, различно [2]. Для кислородного окружения при $s > 2{,}38$ Å электронная оболочка $4f^2$ практически изолирована от внешних оболочек, и наблюдаемый спектр в экспериментах по поглощению или испусканию света является чисто электронным. Химическая связь при этом осуществляется тремя внешними электронами. Считается, что такое состояние отвечает трехвалентному иону празеодима Pr^{3+}. При $s < 2{,}38$ Å оболочка $4f^2$ уже участвует в образовании химической связи, празеодим переходит в так называемое вибронное состояние [3], и, хотя его спектр по виду ближе к $4f^2$, чем к $4f^1$, все же его, по-видимому, можно моделировать ионом Pr^{4+}.

Напомним, что вибронное состояние характеризуется неразделимым смешением электронного и ядерного движений. И с этой точки зрения само понятие электронной плотности является достаточно условным. Теоретически вибронное состояние рассмотрено Моффитом [4], разработавшим известную теорему Яна–Теллера [5]. Авторы этой теоремы исключали, однако, из рассмотрения редкие земли, так как считали, что $4f$-электроны не участвуют в образовании химической связи. Между тем такая связь, снимающая вырождение уровней в «электронном» состоянии, и является условием неразделимого смешения движения $4f^2$-электронов и колебаний молекулярного комплекса. Недавно было показано [3], что вибронное состояние Pr в кислородном окружении реализуется как при высоком давлении, так и в обычных условиях, когда $s < 2{,}38$ Å.

Вибронное состояние более устойчиво, чем «электронное», но величина ян-теллеровской стабилизирующей энергии очень мала (40 см$^{-1}$). Этим, вероятно, и объясняется недавно обнаруженная локальная разупорядоченность в кислородном окружении празеодима в $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ [6]. Оказалось, что для большинства ионов празеодима расстояние до ближайших атомов кислорода равно 2,45 Å, но в 15–40% случаев ионы празеодима группируются вокруг максимума 2,27 Å, т.е. значительное число атомов празеодима все же находится в вибронном состоянии.

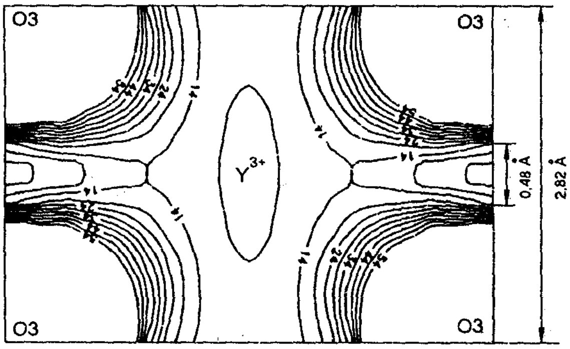

Рис. 2. Распределение ЭП в ячейке $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$. Карта плоскости O3–O3–O3–O3.

Распределение электронной плотности

В настоящей работе сравниваются рассчитанные карты распределения электронной плотности в различных плоскостях элементарных ячеек $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$ и $Pr^{4+}Ba_2Cu_3O_7$ (рис. 2–5). Теоретические основы расчета карт представлены в предыдущих работах (см. [7] и ссылки в ней).

Электронная плотность на картах приведена в единицах числа валентных электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку соединения. Зная объем ячейки, можно получить локальную плотность электронов в обычных единицах. Объемы элементарных ячеек для соединения с Pr^{4+} и Y^{3+} приняты одинаковыми: *abc*. При этом нужно учитывать, что в соединении с Pr^{4+} на один валентный электрон больше, чем в соединении с Y^{3+} (56 и 55 соответственно). На рис. 2–5 нанесены линии, отличающиеся от соседних на одно и то же значение ЭП.

Как видно из рис. 2, CuO_2-плоскости $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$ хорошо изолированы друг от друга. Между ними имеется только тонкий слой низкой обобществленной электронной плотности (14

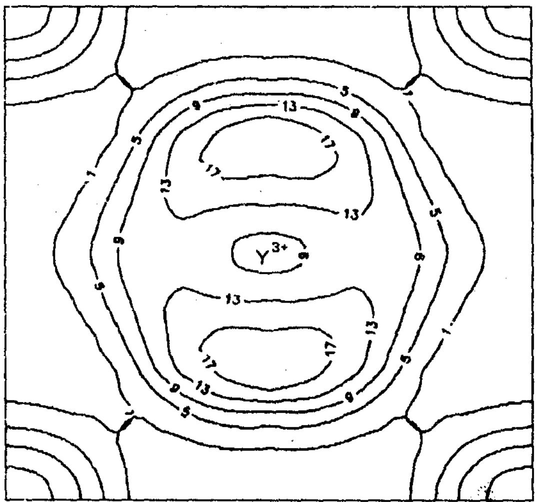

Рис. 3. Распределение ЭП в ячейке $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$. Карта плоскости, перпендикулярной плоскости O3–O3–O3–O3, содержащая только Y^{3+} в центре.

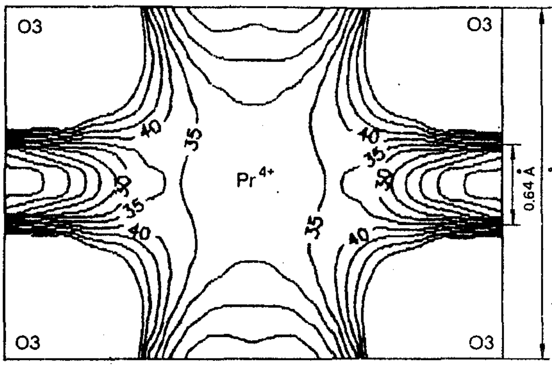

Рис. 4. Распределение ЭП в ячейке $Pr^{4+}Ba_2Cu_3O_7$. Карта плоскости O3–O3–O3–O3.

электронов на ячейку). Толщина этого слоя составляет 0,48 Å. Если считать, что протекание сверхтока локализовано в этой тонкой области, то становятся понятными данные, свидетельствующие о возможном двумерном характере сверхпроводимости в подобных соединениях. На рис. 3 показано распределение ЭП в плоскости, расположенной между гофрированными плоскостями CuO2 кристалла $YBa_2Cu_3O_7$. Интересно, что имеется только одно значение ЭП (1 электрон на ячейку), которое соединяет все элементарные ячейки кристалла. Если предположить, что движение сверхпроводящего тока осуществляется вдоль такого значения ЭП, то это должно привести к высокой анизотропии сверхпроводящих параметров. Подобная анизотропия (в плоскости *ab*) наблюдалась в работе [8] для висмутовых монокристаллов.

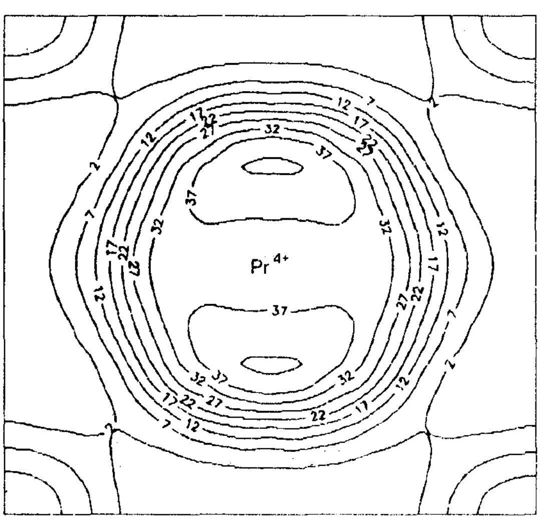

Рис. 5. Распределение ЭП в ячейке $Pr^{4+}Ba_2Cu_3O_7$. Карта плоскости, перпендикулярной плоскости O3–O3–O3–O3, содержащая только Pr^{4+} в центре.

В [8] экспериментально, методом фотоэмиссионной спектроскопии с высокой угловой разрешающей способностью на бездвойниковых кристаллах $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ измерялась величина сверхпроводящей энергетической щели. Было показано, что в направлении связей Cu–O щель $\Delta = 17$–19 мэВ, а под углом 45° к этому направлению Δ близка к нулю.

При замене Y^3 на Pr^{4+} (рис. 4, 5) толщина слоя и электронная плотность в нем возрастают соответственно в 1,5 и 2,5 раза. Так как $YBa_2Cu_3O_7$ — сверхпроводник, а $PrBa_2Cu_3O_7$ — диэлектрик, то такие сравнительно небольшие изменения могут играть значительную роль в механизме сверхпроводимости ВТСП, особенно учитывая, что фактически под электронной плотностью комплекса PrO_8 следует понимать плотность вибронного состояния, характеризующегося определенным магнитным моментом. Этот магнитный момент должен являться причиной магнитного разрушения куперовских пар. Наличие в области PrO_8 повышенной (по сравнению с расчетной) спиновой плотности экспериментально установлено в работе [9].

Двумерные сверхпроводящие слои ВТСП

В настоящее время имеется достаточно много доказательств двумерной природы сверхпроводимости ВТСП соединений (см., например, [10,11] и ссылки в них). Попытаемся оценить толщину сверхпроводящего слоя и сравнить свою оценку с тем, что дают карты электронной плотности.

Толщина области протекания сверхпроводящего тока в $YBa_2Cu_3O_7$, по-видимому, может быть найдена из экспериментов по регистрации топологического перехода Березинского—Костерлица—Таулесса, однако с учетом некоторых предположений.

Известно, что при оптимальном допировании кислородом на каждую элементарную ячейку $YBa_2Cu_3O_x$ приходится 0,5 дырки [12]. Пусть все они будут спарены. Тогда n_{2D} будет числом дырок, приходящихся на единицу поверхности, по которой течет сверхпроводящий ток, т.е. n_{2D} будет равно $0{,}5/ab$, где a и b — постоянные решетки соединения в плоскости ab. Решим численно известное уравнение для нахождения температуры топологического перехода T_{KT} (см., например, [13])

$$T_{KT} = \frac{\hbar^2 n_{2D}(T_{KT})}{32\pi m}\,, \tag{1}$$

где m — масса спаренных носителей заряда, а температурная зависимость n_{2D} взята в форме, используемой для грязного предела [10]:

$$n_{2D} = n_{2D}(0) \left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \operatorname{th} \left(\frac{\Delta(T)}{2kT}\right)\right] \qquad (2)$$

со стандартной табулированной температурной зависимостью энергетической щели сверхпроводника $\Delta(T)$. Получим разницу между T_{c0} и T_{KT} всего ≈ 2 К. Это противоречит имеющимся экспериментальным данным для одиночных $YBa_2Cu_3O_x$-слоев, Y/Pr сверхрешеток и текстурированных пленок, для которых эта разница составляет десятки градусов [10,11].

Чтобы устранить это противоречие, нужно допустить, что толщина слоя d ограничивает длину свободного пробега носителей заряда l. Грубо можно считать, что в пределе очень тонкой пленки толщина d тождественно равна l. В этом случае плотность электронов перенормируется [13] к более низкому значению, равному

$$n_{2D} \frac{l}{l + \xi_{ab}}\ , \qquad (3)$$

где ξ_{ab} — длина когерентности в плоскости ab соединения ($\xi_{ab} \cong 16$ Å [14]).

С учетом этой перенормировки, беря за основу максимальные величины разницы между T_{c0} и T_{KT}, полученные в уже цитируемых экспериментальных работах, находим, что толщина сверхпроводящего слоя в $YBa_2Cu_3O_7$ составляет 0,2–0,85 Å. При этом из-за экспериментальной сложности изоляции одного слоя истинная толщина должна быть ближе к нижней границе указанного интервала. По порядку величины это совпадает с полученной выше оценкой квазидвумерного слоя.

Эта работа проводилась в рамках темы Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (09.01.01/034-94 NUT) и частично выполнена благодаря поддержке Международного научного фонда, учрежденного Дж. Соросом (грант No. U 1G000).

1. В. А. Волошин, И. А. Сибарова, в кн.: *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости* **6**, 27 (1991).
2. В. А. Волошин, *ЖЭТФ* **90**, 1336 (1986).
3. V. A. Voloshin, *Physica* **C168**, 506 (1990).
4. W. Moffitt and W. Thorson, *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1957).
5. H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. (London)* **161A**, 220 (1937).
6. C. H. Booth, F. Bridges, I. B. Boyce, T. Claeson, and P. Cervantes, *Phys. Rev.* **B49**, 3432 (1994).
7. В. А. Волошин, В. В. Бабенко, В. Г. Бутько, И. М. Резник, Я. И. Южелевский, *ФНТ* **20**, 603 (1994).
8. T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadavaki, in: *IV Int. Conf. on Materials and Mechanisms of Superconductivity in High-Temperature Superconductors (Crenoble, France, 5-9 July 1994)*, Abstracts, Grenoble (1994), p. 48.
9. M. P. Nutley, A. T. Boothroyd, and G. J. McIntyre, *Preprint of the University of Warwick*, Warwick (1991).
10. P. N. Mikheenko, Yu. A. Genenko, Yu. V. Medvedev, A. I. Usoskin, and I. N. Chukanova, *Physica* **C212**, 332 (1993).
11. P. N. Mikheenko and I. S. Abaliosheva, *Physica* **C214**, 393 (1993).
12. B. Ya. Sukharevskii, I. V. Zhikharev, S. I. Khohlova, G. E. Shatalova, A. Ya. Duka, O. E. Tsybulskii, and P. N. Mikheenko, *Physica* **C194**, 373 (1992).
13. Yu. M. Ivanchenko and Yu. V. Medvedev, *Preprint DonPTI* **84-4**, Donetsk (1984).
14. J. J. Franse, I. N. Li, and K. Kadowaki, in: *Proc. Europ. Conf. on High-T_c Thin Films and Single Crystals*, Ustron, Poland (1989), p. 72.

The electron density variation in $YBa_2Cu_3O_7$ crystals on substitution of Y^{3+} by the Pr^{4+} ion

V. A. Voloshin, P. N. Mikheenko, V. V. Babenko, V. G. Butko, I. M. Reznik, and Ya. I. Yuzhelevskii

The electron density distribution of the cells of $Y^{3+}Ba_2Cu_3O_7$ and $Pr^{4+}Ba_2Cu_3O_7$ is calculated and mapped. It is shown that the substitution of Y^{3+} ion by Pr^{4+} ion deforms the electron density distribution in the vicinity of the CuO_2 planes. It is supposed, that supercurrent flows in two-dimensional layers of the lowest electron density.