

О критериях сверхпроводимости соединения $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$

Ф. А. Бойко, Г. В. Букин, В. А. Волошин, А. А. Гусев

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 7 мая 2001 г., после переработки 25 сентября 2001 г.

Анализируется структура $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для выяснения причины отсутствия сверхпроводимости в $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ или ее появления в $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$. Предложена эмпирическая формула с одним подгоночным параметром, описывающая температурные зависимости сопротивления при различных давлениях. Предсказывается температура перехода системы в сверхпроводящее состояние при давлении, превосходящем экспериментально достигнутое.

Проаналізовано структуру $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для виявлення причини відсутності надпровідності у $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ або її появи у $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$. Запропоновано емпіричну формулу з одним підгоночним параметром, яка описує температурні залежності опору при різних тисках. Передбачено температуру переходу системи у надпровідне становище при тиску, який перевищує експериментально досягнуте.

PACS: 74.25.-q, 74.72.-h

Введение

До 1998 года считалось, что из всех редкоземельных ВТСП типа $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R — редкая земля) только $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не является сверхпроводником (Ce и Tb не образуют подобного

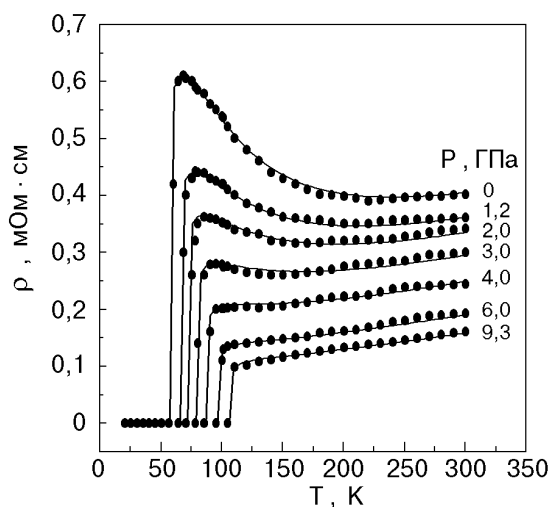


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ при различных давлениях. Сплошная кривая — расчет по формуле (1). Экспериментальные точки — результаты [2].

соединения). В 1998 году были получены сверхпроводящие кристаллы $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ [1,2]. Механизм возникновения сверхпроводимости в кристаллах $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ до сих пор остается невыясненным. Некоторые из этих кристаллов стали рекорсменами по росту величины температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c при их сжатии. Температурные зависимости сопротивления $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ при различных давлениях приведены на рис. 1. Возникают два вопроса:

1. Чем празеодим отличается от других редкоземельных элементов?
2. Каков механизм подавления сверхпроводимости в системе $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$?

Сверхпроводящие кристаллы $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ получены новым, радиационным методом. Поэтому возникает третий вопрос: что привносит в структуру новый метод получения кристаллов?

Особенности структуры $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$

Как показано в [3], система $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в зависимости от расстояния между редкоземельным

ионом и ионом кислорода может находиться в различных состояниях:

- электронная конфигурация $4f^n$ изолирована от окружения — электронное состояние;
- электронное и ядерное движения редкоземельного иона и ионов кислорода неразделимо смешаны — вибронное состояние [4,5].

При построении теоремы Ян и Теллер [6] исключили из рассмотрения редкие земли, что было связано с практической изоляцией $4f$ -электронов от окружения, однако при высоком давлении и в некоторых других случаях эта изоляция нарушается и теорема Яна–Теллера со всеми её следствиями распространяется и на $4f$ -конфигурацию. В этих случаях, возможно, образуется вибронное движение [3].

Для образования вибронного состояния необходимо выполнение двух условий: вырождение (но не крамерсово) основного уровня и расстояние между ионом редкой земли и ионом лиганда должно быть равно критическому. Для пары $\text{Pr}-\text{O}$ критическое расстояние равно $2,38 \text{ \AA}$.

Как известно, крамерсово вырождение характеризуется тем, что оно снимается только в магнитном поле и возможно только в случае, когда на f -оболочке иона находится нечетное число электронов. Из ряда редкоземельных элементов следует выделить европий. Несмотря на четное число электронов на f -оболочке, его основной уровень не вырожден. Поэтому он не может образовать вибронное состояние.

В изоморфном ряду $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ сверхпроводящими являются кристаллы, ионы которых имеют крамерсово вырождение, или вырождение ионов совсем отсутствует, как у иона европия. В таблице 1 приведены температуры сверхпроводящих переходов для образцов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с крамерсовыми и некрамерсовыми (*) ионами.

Данные этой таблицы служат некоторым указанием на то, что вибронное состояние препятствует образованию сверхпроводимости: семь из восьми кристаллов, у ионов которых вырождение крамерсово или вообще отсутствует — сверхпроводники.

Как было сказано ранее, для образования вибронного состояния необходимо, чтобы расстояние между ионом R и ионами лиганда было равно критическому [7]. Критические расстояния в Å для различных редкоземельных ионов представлены в табл. 1.

Из пяти кристаллов, редкоземельные ионы которых имеют четное число электронов на f -оболочке, только $\text{Ho}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Tm}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ являются сверхпроводящими. Причем ионы Ho и Tm

не образуют вибронного состояния, так как не достигаются критические расстояния, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Величины T_c и R_{cr} для образцов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с крамерсовыми и некрамерсовыми (*) ионами

R	$4f^n$	T_c , К	R_{cr} , Å
Ce	$4f^1$	—	2,40
Pr*	$4f^2$	—	2,38
Nd	$4f^3$	96	2,36
Pm*	$4f^4$	—	2,34
Sm	$4f^5$	94	2,33
Eu	$4f^6$	95	2,32
Gd	$4f^7$	94	2,31
Tb*	$4f^8$	—	2,30
Dy	$4f^9$	92	2,29
Ho*	$4f^{10}$	90	2,28
Er	$4f^{11}$	90	2,27
Tm*	$4f^{12}$	90	2,26
Yb	$4f^{13}$	90	2,25

Возникает вопрос, находится ли празеодим в вибронном состоянии в $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. По данным нейтронной дифракции [8], длины всех восьми связей празеодима с кислородом равны приблизительно $2,45 \text{ \AA}$, а по данным анализа тонких рентгеновских спектров, часть из них равна $2,27 \text{ \AA}$, т.е. ниже критического расстояния [9]. Важно указать на кажущееся противоречие структурных данных [8,9]. Как показано в [10], это противоречие может быть объяснено тем, что система $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ находится в состоянии электрон-вибронного динамического равновесия, т.е. некоторое время система находится в вибронном состоянии ($R < R_{cr}$), а некоторое время — в обычном электронном ($R > R_{cr}$) [11]. При этом методом тонких рентгеновских спектров (с разрешением по времени 10^{17} с) регистрируются оба эти состояния, а методом низкотемпературной нейтронной дифракции только средние величины. Итак, можно предположить, что вибронное состояние препятствует образованию сверхпроводимости.

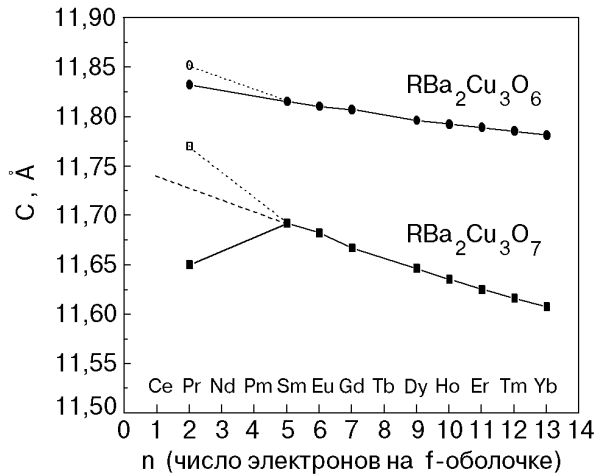


Рис. 2. Зависимость параметра C кристаллических ячеек $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (тетрагональная симметрия) и $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (орторомбическая симметрия) от числа электронов f -конфигурации. Средняя величина параметра C для образцов $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6,0$ (○); $x = 6,6$ (□)) [1,2].

Рассмотрим, как изменяется структура соединений при переходе от $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (соединения, не являющиеся сверхпроводниками) к сверхпроводящим $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для образцов, выращенных обычным методом [8]. На рис. 2 приведены зависимости параметра C кристаллических ячеек соединений ($x = 6$ или $x = 7$) от числа электронов $4f$ -конфигурации.

Для несверхпроводящих образцов $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, полученных традиционным и новым методами, зависимость параметра C почти не отклоняется от линейной зависимости для других систем $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Для $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ характер этой зависимости нарушается как для образцов, полученных традиционным способом, так и для образцов, полученных в работе [1] радиационным методом. В первом случае параметр C значительно меньше ожидаемого (на $0,08 \text{ \AA}$), что можно приписать сокращению химических связей при образовании вибронного состояния, а следовательно, уменьшение параметра C можно связать с отсутствием сверхпроводимости. Во втором же случае параметр C больше ожидаемого.

Как было показано выше, условием подавления сверхпроводимости является существование вибронного состояния, а разрушение этого состояния может привести к ее возникновению. А для этого нужно «растянуть» связь празеодим-кислород. Поэтому для ответа на третий во-

прос необходимо оценить, увеличилась ли длина связи Pr-O в сверхпроводящих кристаллах, полученных радиационным методом. Здесь необходимо заметить, что авторы [1,2] пришли к заключению, что длина этой связи такая же, как и у кристаллов, выращенных традиционным способом. Но по экспериментальным условиям в [1,2] подробный структурный анализ проведен для ненасыщенных кислородом несверхпроводящих кристаллов (т.е. для $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$). А как было показано выше, отличие обусловлено параметром C насыщенных кислородом образцов. Для образцов, полученных новым методом, величина параметра C даже несколько больше ожидаемой. В этом случае при сжатии образцов $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ сверхпроводимость будет сохраняться до тех пор, пока параметр C не уменьшится до величины $11,65 \text{ \AA}$, когда сверхпроводимость исчезнет.

Итак, ответом на третий вопрос является отсутствие аномально резкого уменьшения параметра C при насыщении образцов кислородом и, по-видимому, в результате этого значительное увеличение длины связи празеодим-кислород.

Электросопротивление

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по температурной зависимости электросопротивления сверхпроводящих кристаллов $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$, полученные в работах [1,2]. В работе [12] проведено описание этих данных с помощью эмпирической формулы (1), предложенной в [13]:

$$\rho = \frac{\rho_0 + \alpha T}{1 - n[1 - \exp(-\Delta E / 2kT)]} - \frac{\beta T_c}{T - T_c}, \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает металлический или полупроводниковый температурный ход сопротивления при различных давлениях в нормальном состоянии, а второе, предложенное в работе [14], учитывает возникновение локальных сверхпроводящих областей, флуктуационно образующихся при температуре выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние. На основании анализа этой формулы в работе [13] впервые была высказана гипотеза о том, что переход системы в сверхпроводящее состояние происходит при изменении проводимости от полупроводниковой к металлической. Следует заметить, что экспериментальная кривая получена в температурной области гораздо ниже T_c . В данном случае экспериментально регистрируется сопротивление при $T > 20 \text{ K}$, т.е. в области температур

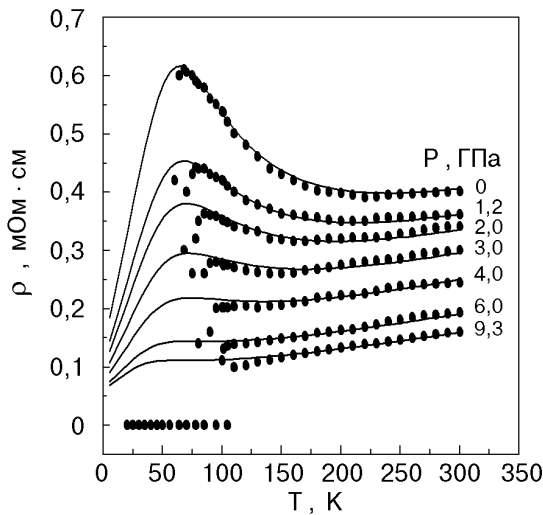


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ при различных давлениях. Сплошная кривая — расчет в предположении подавления сверхпроводимости ($\beta = 0$).

$T < T_c$. Описание экспериментальной зависимости $\rho(T)$ при помощи предложенной формулы (1) обрывается после перехода в сверхпроводящее состояние, так как при $T = T_c$ второе слагаемое равняется бесконечности и формула теряет смысл. Если же условия образования состояния сверхпроводимости будут нарушены (второе слагаемое приравнивается нулю), то кривая, соответственно, продлевается (рис. 3).

Экспериментальные зависимости $\rho(T)$ хорошо описываются формулой (1), что естественно при шести подгоночных параметрах. Несколько удивляет то, что пять из них (кроме T_c) линейно зависят от некоторого параметра, обозначенного p . А если учесть, что подгоночный параметр T_c очень близок к экспериментально определяемой величине T_c , то формулу (1) можно считать однопараметрической:

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \rho'_0 + 0,000667 p, \\ \alpha &= \alpha_0 - 0,0000258 p, \\ n &= n_0 - 0,0185 p, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Delta E / 2k = [(\Delta E / 2k)_0 - 13,978 p] > 0,$$

$$\beta = \beta_0 - 0,0001 p,$$

где $\rho'_0 = 0,0078$ мОм·см; $\alpha_0 = 0,00057$ мОм·см/К; $n_0 = 0,942$; $(\Delta E / 2k)_0 = 270$ К; $\beta_0 = 0,00183$. При чем параметр p по величине очень близок к вели-

чинам давления P , при которых измерялись температурные зависимости сопротивления. В табл. 2 представлены эти величины, а также соответствующие им температуры сверхпроводящего перехода.

Таблица 2

Сопоставление T_c и T_x при различных величинах подгоночного параметра p для сверхпроводящего кристалла $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$, находящегося при различных давлениях P

P , ГПа	p , ГПа	T_c , К	T_x , К
0	0	56,33	96,83
1,2	1,1	64,75	103,3
2,0	1,85	71,19	106,74
3,0	3,1	78,1	111,21
4,0	4,7	85,98	115,28
6,0	7,3	95,3	117,43
9,3	9,3	104,74	115,92

В формуле (1) числовой параметр n изменяется от 0 до 1. При нулевом значении n первое слагаемое описывает металлический ход температурной зависимости сопротивления. При $n = 1$ эта зависимость становится полупроводниковой. Если принять гипотезу электрон-вибронного динамического равновесия [11], когда время жизни вибронного (или электронного) состояния изменяется от нуля до бесконечности, а доля этого состояния пропорциональна времени жизни и изменяется от нуля до единицы, то можно экспериментальную кривую проводимости представить как сумму полупроводниковой и металлической проводимостей:

$$\sigma_1 = \frac{1-n}{\rho_0 + \alpha T} \text{ и } \sigma_2 = \frac{n}{(\rho_0 + \alpha T) \exp(\Delta E / 2kT)}, \quad (3)$$

где $(1-n)$ — доля металлической фазы, а n — доля полупроводниковой.

На рис. 4 представлены примеры температурных зависимостей этих проводимостей, т.е. каждая кривая на рис. 3 представлена здесь в виде суммы двух кривых: полупроводниковой и металлической проводимостей. Надо отметить, что для разложения кривых при $p = 0$ и 7,3 ГПа учитывались экспериментальные данные, а при $p = 15$ ГПа производилось разложение кривой,

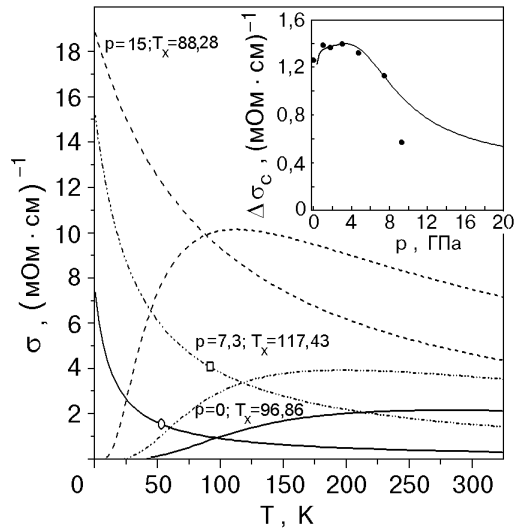


Рис. 4. Температурные зависимости полупроводниковой и металлической составляющих проводимости $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ для $p = 0; 7,3$ и 15 ГПа. Значками (\circ) и (\square) обозначены T_c . На вставке: $\Delta\sigma_c = f(p)$. $\Delta\sigma_c$ — разность металлической и полупроводниковой составляющих проводимости, при которой система переходит в сверхпроводящее состояние.

полученной по формуле (1) без второго слагаемого, учитывая зависимость всех пяти параметров от p . T_x — температура, при которой эти проводимости равны. Существуют две принципиально различные области:

- при $T < T_x$ металлическая проводимость больше полупроводниковой;
- при $T > T_x$ металлическая проводимость меньше полупроводниковой.

Значения T_x для состояний сверхпроводящего кристалла $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$, находящегося при различном давлении [1,2], представлены в табл. 2. Можно заметить, что, если переход от фазы металлического состояния к полупроводниковой происходит в различных кристаллических ячейках в разное время, то при температуре T_x сопротивление во всем кристалле одинаково. Нельзя исключить возможность того, что соотношение величин этих проводимостей, а также времени пребывания в той или иной фазе, связано с переходом в сверхпроводящее состояние.

Анализ всех экспериментальных данных до $P = 9,3$ ГПа [1,2] показывает, что переход в сверхпроводящее состояние происходит только при условии $\Delta\sigma = (\sigma_1 - \sigma_2) > 0$, т.е. когда металлическая проводимость больше полупроводниковой. Мы предполагаем, что и при дальнейшем повышении давления это условие сохранится. На вставке к рис. 4 точками показаны полученные из экспериментальных данных величины превы-

шения металлической проводимости над полупроводниковой $\Delta\sigma_c$ при температуре перехода в сверхпроводящее состояние T_c при различных величинах давления, а сплошной кривой — одна из возможных зависимостей этой величины в области давления от атмосферного до $p_{\text{max}} = 19,3$ ГПа. Величина p_{max} определяется из формулы (2) при $\Delta E = 0$. Форма $\Delta\sigma_c = f(p)$ получена по подгоночной формуле (1) без второго слагаемого на основании трех условий: 1) $\Delta\sigma$ всегда больше нуля; 2) эта кривая должна включать в себя экспериментальные данные; 3) сплошная кривая $T_c = f(p)$ при $0 < p < p_{\text{max}}$ должна совпадать с экспериментальными данными. С учетом этих условий форма кривой $\Delta\sigma_c = f(p)$ будет описываться следующим выражением:

$$f(x) = \frac{0,23 + 0,000286x}{x / (x - 0,04) - 1, [0,755 - \exp(-220 / x)]} \quad (4)$$

На рис. 5 приведены экспериментальные данные $T_c = f(P)$ (точки) в области $0 < P < 9,3$ ГПа и предполагаемые значения T_c (сплошная кривая) при p от атмосферного давления до $16,5$ ГПа, исходя из значений $\Delta\sigma$. При этом оказывается, что при $p = 10$ ГПа максимальное значение $T_c = 98,7$ К, а затем начинается барическое подавление сверхпроводимости. Можно предположить, что при уменьшении расстояния $\text{Pr}-\text{O}$ до $1,73 \text{ \AA}$, соответствующего уменьшению параметра C , сжатие будет способствовать повышению величины T_c . Это предположение, конечно, нуждается в проверке. На рис. 5 также приведена кривая $T_x = f(p)$, значения которой получены из расчетов полупроводниковой и металлической

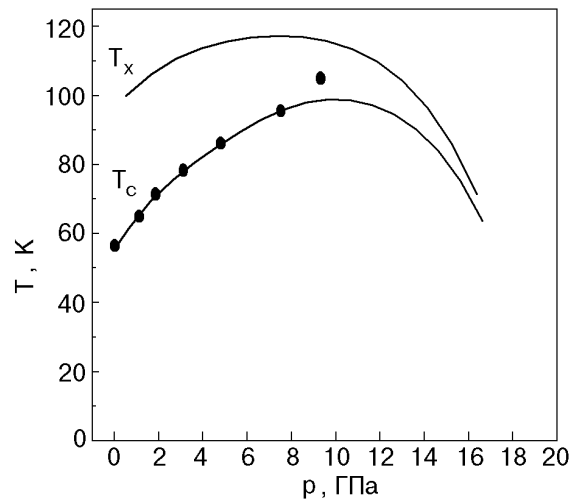


Рис. 5. Зависимости T_x и T_c для $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ от параметра p .

составляющих проводимости. Эта кривая ограничивает область $\Delta\sigma > 0$. Таким образом, значения T_c всегда меньше T_x . При $p > 19,3$ ГПа параметр $\Delta E / 2k$ меняет знак, и кривые σ_1 и σ_2 не пересекаются, т.е. ситуация выходит за рамки принятой гипотезы.

Заключение

Замечено, что сверхпроводимость в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ наступает при следующих условиях: увеличение параметра C относительно ожидаемого значения в ряду $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; металлическая составляющая проводимости больше полупроводниковой.

На основании полученной функции $T_c = f(p)$ можно предсказать любую температуру, при которой происходит переход в сверхпроводящее состояние в области $0 < p < 19,3$ ГПа. Эти предсказания согласуются с экспериментальными данными, исключая область $p \approx 9,3$ ГПа, где наблюдается расхождение с экспериментом.

1. Z. Zou, J. Ye, K. Oka, and Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
2. J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, and T. Matsumoto, *Phys. Rev.* **B58**, R620 (1998).
3. В. А. Волошин, *ЖЭТФ* **90**, 1336 (1986).
4. W. Maffit and W. Torson, *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1957).
5. И. Б. Берсукер, В. З. Полингер, *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*, Наука, Москва (1983).
6. H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London* **A161**, 220 (1937).

7. V. A. Voloshin, P. N. Mikheenko, and A. A. Gusev, *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 1146 (1998).
8. M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, and V. Trouno, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 7963 (1994).
9. C. H. Booth, F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, Z. X. Zhao, and P. Cervantes, *Phys. Rev.* **B49**, 3432 (1994).
10. В. А. Волошин, А. А. Гусев, А. И. Дьяченко, И. М. Резник, *ЖЭТФ* **110**, 2135 (1996).
11. V. A. Voloshin, A. A. Gusev, I. A. Danilenko, L. I. Medvedeva, A. D. Prokhorov, and S. I. Khartsev, *Phys. Lett.* **A271**, 121 (2000).
12. В. А. Волошин, А. А. Гусев, Г. Г. Левченко, *ФТВД* **10**, 3, 56 (2000).
13. В. А. Волошин, И. С. Абалешева, Г. Ю. Бочковая, Ф. А. Бойко, Н. А. Дорошенко, Я. И. Южелевский, *ФТТ* **38**, 1553 (1996).
14. L. G. Aslamazov and A. I. Larkin, *Phys. Lett.* **26A**, 238 (1968).

Criteria of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$ superconductivity

F. A. Boyko, G. V. Bukin,
V. A. Voloshin, and A. A. Gusev

The $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ structure is analysed to find out the reasons for the absence of superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ or its occurrence in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,6}$. An empirical formula with a unique fitting parameter is proposed to describe the temperature dependence of resistivity at various pressures. Temperature of the superconduction transition of system at exceeding experimental pressure is predicted.