Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1352–1355

Состояние иона празеодима в системе YBaCuO

В. А. Волошин, В. В. Бабенко, В. Г. Бутько, И. М. Резник, Е. В. Фоскарино

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail:voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Предполагается, что ион празеодима в YBaCuO находится в состоянии смешанной валентности ($4f^2 \leftrightarrow 4f^1$) с периодом меньше 10^{-13} с. С тем же периодом 4*f*-конфигурация участвует в образовании химической связи празеодима и кислорода, что приводит к локализации свободных носителей (дырок) и к подавлению сверхпроводимости.

Припускається, що іон празеодиму в YBaCuO знаходиться у стані змішаної валентності ($4f^2 \leftrightarrow 4f^1$) з *періодом менш ніж* 10^{-13} *с. З тим же періодом 4f-конфігурація приймає участь у формуванні хімічного зв'язку празеодиму та кисню, що веде до локалізації вільних носіїв (дірок) та пригнічення надпровідності.*

Празеодим может замещать в кристалле $YBa_2Cu_3O_7$ (Y-123) как иттрий, так и барий. В обоих случаях это приводит к подавлению сверхпроводимости. При замещении бария другими редкоземельными ионами (R) подавление сверхпроводимости также происходит, однако при замещении иттрия только празеодим подавляет сверхпроводимость.

В обоих случаях температурный ход сопротивления очень похож. При высокой температуре и низкой концентрации R он имеет металлический характер, т.е. подчиняется уравнению

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T ,$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, а α — коэффициент. При понижении температуры в образцах с достаточно большой концентрацией R тип зависимости изменяется на полупроводниковый, причем характер роста сопротивления близок к закону $\exp(\Delta E/kT)$. Это может быть объяснено наличием ловушек с глубиной, характеризуемой энергией ΔE. При дальнейшем понижении температуры происходит резкое падение сопротивления. Вблизи максимума кривой нормального сопротивления наблюдается эффект Мейснера и переход в сверхпроводящее состояние.

Температурная зависимость сопротивления в нормальном состоянии описывается формулой

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

где n — отношение числа ловушек к числу носителей тока (дырок). Предполагается, что число ловушек не превышает число носителей, т. е. $0 \leq n \leq 1$, и ловушка, в которую попала дырка, нейтрализуется. Величины параметров, характеризующие экспериментальные данные, представлены в табл. 1 [1].

Таблица 1

Значения подгоночных параметров для систем $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ и $Nd(Ba_{1-x}Nd_x)Cu_3O_7$

x	n	ΔE, $см^{-1}$	T_c, K	ρ_0, мОм·см	α, мОм·см/K
$Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$					
0,16	0,58	-85	77,5	0	0,0046
0,32	0,70	-85	57,5	0	0,0079
0,48	0,91	-85	35,5	0	0,0078
0,70	1,00	-17	–	28,0	0
$Nd(Ba_{1-x}Nd_x)Cu_3O_7$					
0,20	0,8850	-105	32,3	0	0,0960
0,25	0,9545	-105	9,9	0	0,0155

На рис. 1 и в табл. 2 представлены структуры Y-123 и Pr-123, согласно последним данным по исследованию нейтронного рассеяния [2]. Для краткости плоскость, содержащую цепи Cu1–O1, обозначим P1, плоскость Cu2–Cu2–Cu2–Cu2 обозначим P2, эту же плоскость совместно с ионами кислорода O2 и O3 будем называть «гофрированной» плоскостью. Как сейчас общепринято, именно эти «гофрированные» плоскости ответственны за сверхпроводимость. Плоскость P3 расположена точно между P2; плоскость P4 перпендикулярна P2, ограничена ядрами O2 и проходит через ядро центрального атома (Y или Pr).

© В. А. Волошин, В. В. Бабенко, В. Г. Бутько, И. М. Резник, Е. В. Фоскарино, 1996

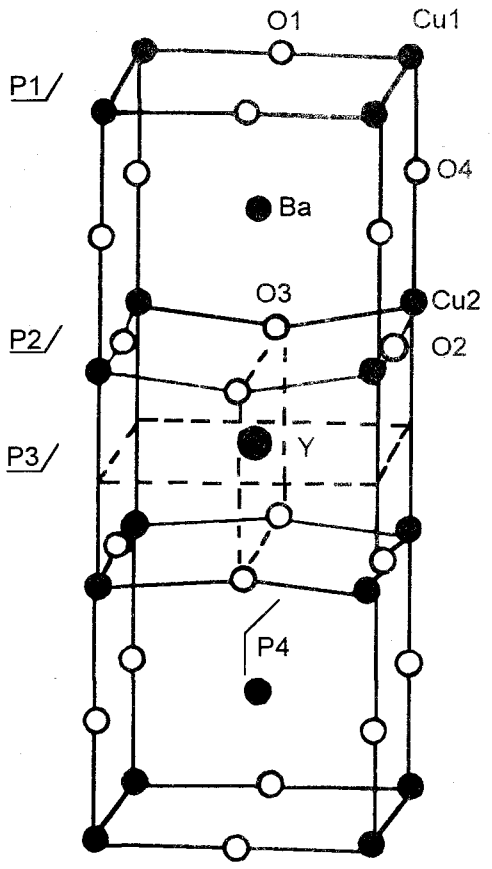

Рис. 1. Структура Y-123 и Pr-123.

Таблица 2

Координаты атомов в $YBa_2Cu_3O_7$ по [1]

Атом	Координаты			
	x	*y*	*z*(Y)	*z*(Pr)
Y	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ba	0,0000	0,0000	0,3166	0,3197
Cu1	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
Cu2	0,5000	0,5000	0,1446	0,1482
O4	0,5000	0,5000	0,3406	0,3406
O3	0,5000	0,0000	0,1224	0,1305
O2	0,0000	0,5000	0,1230	0,1268
O1	0,5000	0,0000	0,5000	0,5000
O2($4f^1$)	0,0000	0,4626	–	0,1173
O2($4f^2$)	0,0000	0,4625	–	0,1363

Характерной особенностью иона иттрия в Y-123 является то, что он полностью изолирован от «гофрированных» плоскостей. Это видно на картах распределения электронной плотности (ЭП) в плоскостях P3 и P4 (см. подробно [3,4] и рис. 2, *a*). Поскольку при замене иона иттрия на ионы R в расчетах распределения ЭП практически ничего не изменяется, этой изоляцией и объясняется, по-видимому, отсутствие влияния такой замены на сверхпроводимость. Кроме того, изоляцией «гофрированных» плоскостей друг от друга могут объясняться также и те признаки двумерной сверхпроводимости, которые наблюдаются в Y-123 и R-123 [3,4]. Это справедливо для всех R ионов, кроме празеодима. Хотя карты распределения ЭП для Pr-123 не выпадают из ряда других R-123, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ при $x > 0{,}6$ сверхпроводимость полностью подавлена. Следует предполагать, что та изолящия, в которой находятся все редкоземельные ионы в R-123, по каким-то причинам нарушается в Pr-123.

На основании спектральных исследований [5] было показано, что при сближении ионов празеодима и кислорода до расстояния $l < 2{,}38$ Å происходит включение 4*f*-электронов в химическую связь и образование вибронных комплексов. Поскольку расстояние между Y и O в Y-123 как раз равно этой величине, а по результатам [6] также и одна из связей Pr-O в Pr-123 равна этой величине или даже короче, было высказано предположение, что и в Pr-123 образуются химические связи между Pr и близлежащими ионами кислорода включением в эту связь электронов 4*f*-конфигурации [7].

Однако было показано, что при образовании Pr-123 расстояние Pr-O $\approx 2{,}45$ Å, и работа [7] дальнейшего развития не получила. В теоретических работах [8,9] утверждается, что в $PrBa_2Cu_3O_7$ конфигурация $4f^2$ и даже $4f^1$ участвуют в химической связи с кислородом. Расчеты, в которых учитывается расстояние 2,45 Å нельзя считать корректными, поскольку они носят общий характер, а не относятся к конкретному соединению. Экспериментально легко показать, что при расстоянии большем 2,38 Å 4*f*–конфигурации R ионов в химической связи практически не участвуют.

Благодаря развитию метода XAFS (x-ray absorption fine structure) в значительной мере после опубликования работы [10] в середине 1994 года ситуация изменилась. В частности, для системы $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ в работе [11] было показано, что, хотя большинство из восьми атомов кислорода, окружающих празеодим в этой системе находятся на расстоянии 2,45 Å от центрального иона, несколько связей имеют длину от 2,30 до 2,15 Å. Это означает, что действительно 4*f*-конфигурация празеодима участвует в образовании химической связи и этот комплекс находится в вибронном состоянии. При этом как будто возникало противоречие между данными работы [2] (все восемь связей имеют длину приблизительно 2,45 Å) и данными работы [11]

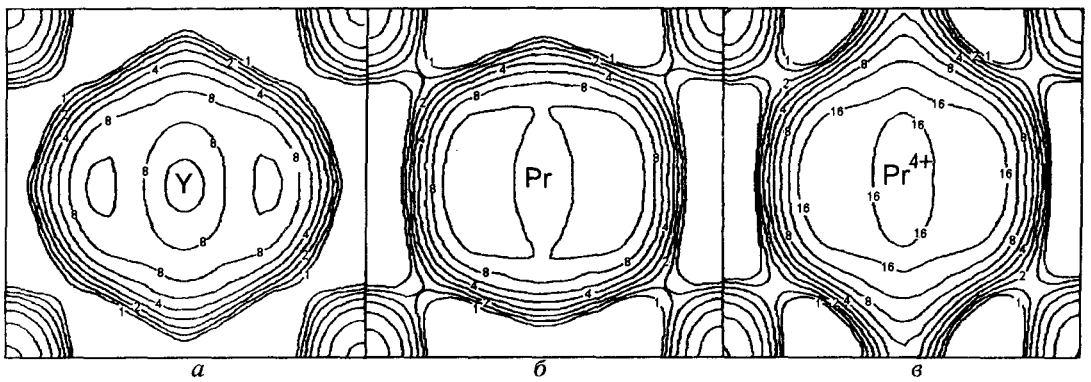

Рис. 2. Изменения ЭП в плоскости Р3 при переходе от центрального иона $Y^{3+}(l_{min} = 2{,}38$ Å) (*а*) к $Pr^{3+}(l_{min} = 2{,}45$ Å) (*б*) и к $Pr^{4+}(l_{min} = 2{,}27$ Å) (*в*)

(большая часть связей имеет длину 2,45 Å, а остальные — приблизительно 2,27 Å). Однако это противоречие можно почти полностью исключить, если принять гипотезу о том, что в вибранном состоянии происходит резонанс между $4f^2$- и $4f^1$- конфигурациями со временем пребывания в той или иной конфигурации $T = 10^{-14}$ с (см., например, [2]). Тогда при нейтронных измерениях (собственное время $\approx 10^{-13}$ с) будет наблюдаться один максимум, а при рентгеновских (собственное время $\approx 10^{-17}$ с) — два.

Данные работы [11] свидетельствуют о том, что все атомы, составляющие ячейку $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$, находятся в тех же узлах, что и в ячейке $YBa_2Cu_3O_7$, кроме кислородных атомов, которые изменяют свое расстояние от празеодима. Можно принять, что ячейка осталась прежней, а часть атомов кислорода то попадает внутрь ячейки, то выходит за ее пределы: ячейка «дышит». Симметрия резко понижается. Например, два атома О2 празеодима с конфигурацией $4f^1$ входят в ячейку ($l = 2{,}27$ Å), а при конфигурации $4f^2$ выходят из ячейки ($l = 2{,}636$ Å). Тогда среднее расстояние Pr–O2 в согласии с нейтронными данными будет $(2{,}636 + 2{,}27)/2 = 2{,}453$ Å. Фактически (в пределах ячейки) это означает, что ближайшее окружение празеодима будет состоять не из восьми, а из шести ионов кислорода. В фазе $4f^1$ две связи будут иметь 2,27 Å, а четыре — 2,458 Å. В фазе $4f^2$ две связи будут 2,27 Å, а четыре — 2,458 Å.

Расчет распределения ЭП для Pr-123 при учете данных нейтронных измерений (рис. 2,*б*) будет резко отличаться от расчета распределения ЭП для Pr-123 при допущении, что Pr находится или в фазе $4f^1$ ($l = 2{,}27$ Å) или в фазе $4f^2$ ($l = 2{,}636$ Å) (рис. 2,*в*). Во втором случае видно, что валентные электроны Pr^{4+} оттянуты по направлению к ионам О2, что свидетельствует о нарушении изоляции.

Можно рассмотреть и другие модели, но основная идея не изменится. В рамках предлагаемого расчета механизм смешанной валентности означает периодическое повышение и понижение ЭП ячейки на единицу заряда и связь иона празеодима с кислородным окружением будет то появляться, то исчезать. В рамках [8] это описывается с помощью состояния $4f^2L$, где L означает лигандную дырку на кислородных соседях. Грубо говоря, носитель положительного тока, лигандная дырка, способствует сближению иона кислорода и празеодима. Дырка поглощается конфигурацией $4f^2$ и образуется неустойчивое состояние $4f^2L$, которое превращается в низкоэнергетическую конфигурацию $4f^1$, способную захватить электрон, превратиться в $4f^2$ и оттолкнуть ион кислорода. Тем самым уменьшается количество свободных носителей и подавляется сверхпроводимость.

Работа выполнена в рамках темы Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий «NUT» (09.01.01)/034.94 при поддержке ISF (грант N U1C200).

1. V. A. Voloshin, I. S. Abaliosheva, C. Yu. Bochkovaja, F. A. Boiko, N. A. Doroshenko, and Ya. I. Yuzhelevskii, in: *Proc. of the IS-HTC-TP'94*, Donetsk (1995), p. 173.
2. M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, and Trounov, *J. Phys. Condens. Matter.* 6, 7963 (1994).
3. В. А. Волошин, П. Н. Михеенко, В. В. Бабенко, В. Г. Бутько, И. М. Резник, Я. И. Южелевский, *ФНТ* 21, 514 (1995).
4. P. N. Mikheenko, V. A. Voloshin, V. V. Babenko, V. G. Bootko, I. M. Reznik, and Ya. I. Yuzhelevskii, in: *Proc. of the IS-HTC-TP'94*, Donetsk (1995), p. 133.
5. В. А. Волошин, *ЖЭТФ* 90, 1336 (1986).
6. K. Kinoshita, A. Matsuda, H. Shibata, T. Ishii, T. Watanabe, and T. Yamada, *Appl. Phys.* 27, L1642 (1988).
7. V. A.Voloshin, *Physica* C168, 506 (1990).
8. R. Fehrenbacker and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3471 (1993).
9. A. I. Liechtenstein and I. I. Mazin, *High-T_c-Update* 8, N 11, 10 (1994).

10. J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, *Phys. Rev.* **B44**, 4146 (1994).
11. C. H. Booth, F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, Z. X. Zhao, and P. Cervantes, *Phys. Rev.* **B49**, 3432 (1994).
12. Д. И. Хомский, *УФН* **129**, 443 (1979).

The state of a Pr ion in YBaCuO

V. A. Voloshin, V. V. Babenko, V. G. Bootko, I. M. Reznik, and E. V. Foskarino

It is suggested that a Pr ion YBaCuO is in a mixed valency state ($4f^2 \leftrightarrow 4f^1$) with a period of less than 10^{-13} s. The 4*f*-configuration is involved in the formation of a Pr–O chemical bond with the same time scale. This results in a localization of free carriers (holes) and in a suppresion of superconductivity.