

УДК 537.312.62

© 1992

ГИБРИДИЗАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Л. М. Носкова

Получено аналитическое выражение для плотности состояний $g(\epsilon)$ гибридованных $Cu-3d$ -, $O-2p$ - и $Pr-4f$ -уровней в сверхпроводниках $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Показано, что при определенных условиях участие f -уровня Pr в гибридизации может приводить к резким изменениям характера кривой $g(\epsilon)$ вблизи уровня Ферми, а следовательно, и физических свойств этих соединений.

Известно, что увеличение концентрации Pr в сверхпроводниках (СП) $Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $R = Pr$ приводит к подавлению сверхпроводимости при $x \approx 0.5$, в то время как другие редкоземельные элементы практически не влияют на СП в этих веществах. Анализ большого количества экспериментов по изучению различных физических свойств соединений с Pr показывает, что валентность Pr , по-видимому, близка к трем, как и для других R . Однако помимо влияния Pr на СП свойства наблюдаются аномальный по сравнению с другими R характер изменения с концентрацией, температурой и давлением таких характеристик, как dp/dT [1], dp/dp и dT_c/dp [2], а также огромный скачок величины коэффициента электронной теплоемкости γ от 33 при $x=0$ [3] до ~ 260 мДж/моль·К² при $x=1$ [4], не характерный для соединений с другими R . Существенные различия появляются и в фотоэмиссионных спектрах [5]. На основании этих фактов делается вывод о значительных изменениях в электронной структуре и форме кривой плотности состояний $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, происходящих при постепенной замене Y на Pr . В качестве одной из возможных причин особого характера влияния Pr на свойства этих соединений выдвигается большая, чем у других R , способность $4f$ -уровня Pr к гибридизации с подолой проводимости в плоскости $Cu-O_2$.

В работе [6] указывается на важную роль такого фактора, как расстояние между уровнем Ферми ϵ_F и положением $4f$ -уровня ϵ_f в зонной картине. По данным фотоэмиссии, в соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $4f$ -уровень для $R = Gd$ лежит на 6–10 эВ ниже ϵ_F , для $R = Nd$ — на 3–5 эВ, а для $R = Pr$ это расстояние, как предполагают, еще меньше. Параметр гибридизации $\lambda \sim b_{kf}/\Delta$, где $\Delta = \epsilon_F - \epsilon_f$, b_{kf} — матричный элемент, характеризующий смешивание состояний, для $R = Pr$ относительно велик. Как отмечено в [6], в различных СП соединениях Pr ведет себя по-разному. Если в $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $La_{1-x}Pr_xCaBaCu_3O_{7-\delta}$ добавление Pr приводит к подавлению СП уже при $x=0.5$ и 0.6 соответственно, то в $Bi_2Sr_{2-x}Pr_xCuO_6$ и ряде других соединений $T_c(x)$ лишь плавно уменьшается с x вплоть до $x=1$, а в некоторых случаях даже несколько увеличивается. Авторы [6] связывают это различие с фактором Δ , приводя обоснование, что влияние Pr на T_c слабее там, где Δ велико. Изменения в электронной структуре СП соединений под влиянием Pr способствуют подавлению СП, усиливая $s-f$ обменное взаимодействие, препятствующее спариванию носителей [1], или по

другой версии [6] приводя к возникновению поляронов малого радиуса, не способных образовывать пары.

Трудно, однако, представить, что различие между веществами столь разного состава сводится в основном к одной характеристике Δ . Для выяснения характера изменений в электронной структуре СП соединений и совокупности определяющих их факторов был бы полезен аналитический расчет того вклада в $g(\epsilon)$, который наиболее сильно меняется в результате гибридизации состояний меди, кислорода и празеодима.

По существующим представлениям полоса проводимости СП типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в плоскостях $Cu-O_2$ формируется за счет перекрытия двумерных орбиталей $d_x^2 - y^2$ меди и P_{xy} кислорода, возникающих при расщеплении $Cu-3d$ - и $O-2p$ -уровней в кристаллическом поле тетрагональной симметрии. В результате образуются две подполосы с энергиями [7]

$$2\epsilon_k^\pm = c \pm \sqrt{c^2 + 4t_k^2}, \quad (1)$$

безразмерными, выраженными в единицах t^{-1} . Здесь t — интеграл переноса, $c = \epsilon_d - \epsilon_p/t$, $t_k^2 = \cos^2 k_x a/2 + \cos^2 k_y a/2$, ϵ_p и ϵ_d — энергии исходных p - и d -уровней.

Вычислим плотность состояния $g_0(\epsilon)$, соответствующую энергиям (1), представив ее в виде безразмерной величины $g_0 t$ в функции параметра ϵ (t^{-1}). В двумерном случае

$$g(\epsilon) = 2a^2 \int dl / |\text{grad } \epsilon_k^\pm|,$$

где a — параметр решетки, dl — элемент дуги в плоскости (K_x, K_y) , а интегрирование проводится по линии равной энергии $\epsilon_k = \epsilon$. В нашем случае это дает

$$\pi^2 g_0 t = |2\epsilon - c| I(A_0) \delta(\epsilon - \epsilon_k^\pm), \quad (2)$$

где

$$I(A_0) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{x(1-x)(A_0-x)(1-A_0+x)}},$$

$$A_0 = \epsilon(\epsilon - c), \quad (3)$$

что аналогично результату, полученному в работе [8]. Плотности состояний (2) при $c=0$ и $c=-0.37$ изображены на рис. 1. За начало отсчета принята энергия $\epsilon_p = 0$. Кривые $g_0 t(\epsilon)$ имеют особенности при $A_0 = 1$ (на границах зоны). Область существования действительных значений $I(A_0)$, $0 \leq A_0 \leq 2$ ограничивает размеры фигур справа и слева. Площадь под кривыми $g_0(\epsilon)$ соответствует числу частиц, равному двум (с учетом вырождения по спине).

В дальнейшем будем исходить из следующих предположений: суммарная плотность состояний СП состоит из вклада (2) от двумерной структуры $Cu-O_2$ и неизвестного нам фона, составленного из вкладов от остальных атомов. Наиболее сильно меняется $g(\epsilon)$ за счет изменения структуры полосы проводимости в плоскости $Cu-O_2$ при гибридизации уровней ϵ_k^\pm (1) с $4f$ -уровнем Pg и соответственно вклада $g_0 t$ (2). Остальную часть $g(\epsilon)$ будем считать практически неизменной. Согласно зонным расчетам [9], вклад $g_0 t$ от $Cu-O_2$ в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ располагается вблизи уровня Ферми. Об этом же говорит факт сильного изменения электронных свойств при замещении Y на Pg : меняются характеристики, зависящие от величины плотности состояний на уровне Ферми и структуры

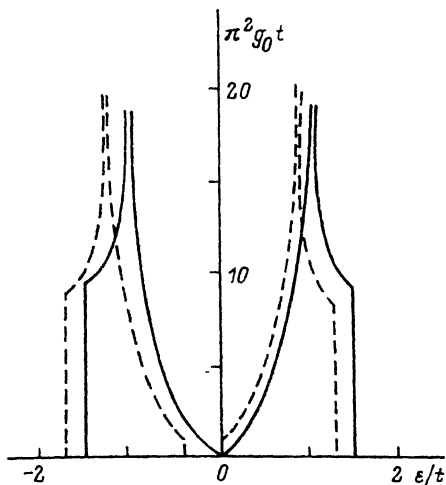


Рис. 1. Вклады в плотность состояний СП от плоскости Cu—O₂, вычисленные по формуле (2) при $c=0$ (сплошная линия) и $c=-0.37$ (штриховая линия).

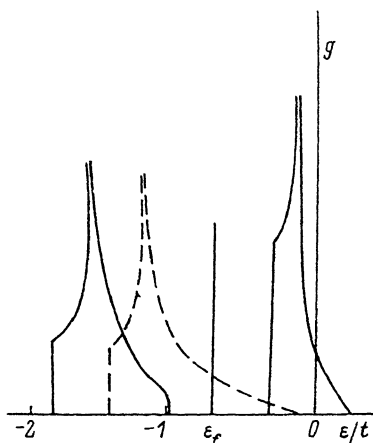


Рис. 2. Схематическое изображение характера изменений в $g(\epsilon)$ при гибридизации энергий ϵ_k^- (1) с Pr—4f-уровнем ϵ_f .

Сплошные кривые соответствуют формулам (5), штриховая кривая — $g_0(\epsilon)$ для Cu—O₂.

кривой $g(\epsilon)$ в области ее теплового размыва $\sim kT$. Чтобы не усложнять задачу, ограничимся случаем гибридизации 4f-уровня Pr, ϵ_f с нижней ветвью ϵ_k^- (1). Будем предполагать, что ϵ_k^- и ϵ_f расположены ниже ϵ_F , а ϵ_k^+ достаточно далека от них и эффект от ее участия в гибридизации существенно меньше.

После гибридизации уровня ϵ_f и полосы ϵ_k^- с энергетическим параметром V возникают две новые ветви с энергиями

$$2E^{\beta-} = \epsilon_f + \epsilon_k^- \pm \sqrt{(\epsilon_f - \epsilon_k^-)^2 + 4V^2}, \quad \beta = +, -. \quad (4)$$

Им отвечают плотности состояний

$$\begin{aligned} \pi^2 g^{--t} &= 2 \frac{|2\alpha - c|}{1 + \Phi} I(A) \delta(\epsilon - E^{--}), \\ \pi^2 g^{+-t} &= 2 \frac{|2\alpha - c|}{1 - \Phi} I(A) \delta(\epsilon - E^{+-}), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= \epsilon - \frac{V^2}{\epsilon - \epsilon_f}, \\ A &= \alpha(\alpha - c), \\ \Phi &= \frac{1}{\sqrt{1 + P}}, \\ P &= \frac{4V^2}{(\epsilon_f - \alpha)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

(все энергии, по-прежнему, в единицах t^{-1}), δ -символы в (5) означают, что каждая из формул действует в том интервале энергий, где определена соответствующая ветвь $E^{\beta-}$. Формулы (6) полезно также переписать в виде

$$\alpha = \frac{c}{2} \pm \sqrt{\frac{c^2}{4} + A},$$

$$\varepsilon - \varepsilon_f = \frac{\alpha - \varepsilon_f}{2} \pm \sqrt{\frac{(\alpha - \varepsilon_f)^2}{4} + V^2}. \quad (7)$$

Схематически изменение $g(\varepsilon)$ при гибридизации ε_k^- с $4f$ -уровнем Рг представлено на рис. 2. Вместо исходной $g_0(\varepsilon)$ (штриховая линия) возникают два пика, суммарная емкость которых вдвое превосходит число состояний, входящих в g_0 . Положения особенностей определяются уравнениями (7) при $A=1$. Форма, ширина и положение новых структур задаются набором параметров $\{c, V, \varepsilon_f\}$ в единицах t^{-1} , а их влияние на суммарную $g(\varepsilon)$ и физические свойства СП соединений — положением относительно уровня Ферми. Так как $g_0(\varepsilon)$ (3) и $g(\varepsilon)$ (5) составляют лишь часть общей $g(\varepsilon)$, положение ε_F и его смещение при появлении новых гибридизационных пиков мы определить не можем. Ясно, что если все эти измерения происходят достаточно глубоко под уровнем Ферми, $g_0(\varepsilon_F)$ сместится по склону структуры, составляющей фон. Но наиболее сильных изменений формы кривой $g(\varepsilon)$ вблизи ε_F можно ожидать в том случае, если при $x=0$ ε_F^0 находилась в области малых значений $g_0(\varepsilon)$, а при $x=1$ в окрестности нового уровня Ферми окажется высокий и крутой пик $g(\varepsilon)$, что изменит как величину $g(\varepsilon_F)$, так и ее наклон $dg/d\varepsilon$, влияющий на температурные зависимости электронных свойств СП.

Для осуществления такого варианта требуется определенный набор параметров $\{c, V, \varepsilon_F^0, \varepsilon_f, t\}$. Так как число их велико и количество возможных вариаций огромно, попытаемся в какой-то мере привязаться к известным экспериментальным данным. Согласно работе [5], характер фотоэмиссионных спектров соединений $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $x=0.2, 0.4, \dots, 1$ подтверждает трехвалентность Рг в этом случае. Выделенный вклад в спектры от $4f$ -состояний Рг представляет собой широкую асимметричную линию, захватывающую область расположения $Cu-3d$ -, $O-2p$ -линий, что говорит о сильной гибридизации этих состояний. Два пика, находящихся ниже ε_F на расстояниях $\varepsilon_1 = -5$ эВ и $\varepsilon_2 = -1.2$ эВ, считаются происходящими от эмиссии из $Cu-3d$ -, $O-2p$ - и Рг- $4f$ -состояний. Будем в дальнейшем отождествлять их с пиками на рис. 2, полученными в результате гибридизации с Рг- $4f$. В реальном веществе многие факторы приводят к размытию пиков $g(\varepsilon)$. Поэтому форма и ширина фотоэмиссионных пиков не пригодны для прямого сравнения с расчетными. В какой-то мере можно сравнивать лишь положения пиков. В расчете они задаются формулами (7) при $A=1$. Экспериментально определяется расстояние между пиком и уровнем Ферми при данном x . Так как ε_F смещается при изменении x и величина этого смещения нам неизвестна, будем пользоваться лишь разностью положений пиков $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, согласно [5] не зависящей от x . Допустим, что при $x=0$ $4f$ -уровень Рг находится на расстоянии $\varepsilon_f = -2$ эВ от ε_F^0 ($x=0$). Зададим также величину отношения ε_f к интегралу переноса $\varepsilon_f/t = -0.7$, откуда получим $t \approx 2.86$ эВ. В формулах (7) за начало отсчета принималось положение p -уровня кислорода, что при использовании разности $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ не имеет значения. Применяя формулы (7) и вспомогательные графики зависимостей $\varepsilon_k^\pm(\alpha)$ и $c(\alpha)$, можно установить, что значительные изменения в структуре кривой $g(\varepsilon)$ вблизи ε_F в результате гибридизации возникнут в области небольших отрицательных значений величины c и при значениях α ($A=1$) вблизи -1 . Величина безразмерного параметра V оказывается равной приблизительно 0.5 и слабо меняется при изменении α и c . Возможны, например, такие наборы параметров: $\{\alpha = -1, c = 0, V = 0.45\}$ или $\{\alpha = -1.2, c = -0.37, V = 0.51\}$. Кривые $g(\varepsilon)t$ для этих значений параметров

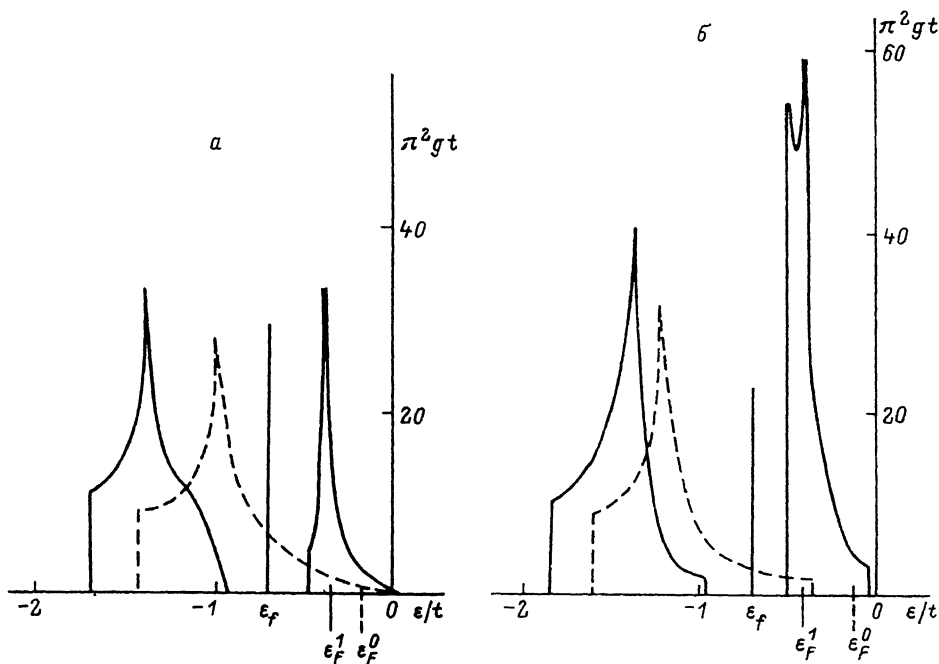


Рис. 3. Плотность состояний гибридризованных $\text{Cu}-3d$ -, $0-2p$ - и $\text{Pr}-4f$ -уровней. Значения параметров: $c=0$, $V=0.45$, $\epsilon_f/t=0.7$ (а), $c=-0.37$, $V=0.51$, $\epsilon_f/t=0.7$ (б).

изображены на рис. 3, а, б соответственно. Они представляют собой вклад в полную $g(\epsilon)$ соединений $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от гибридризованных $\text{Cu}-3d$ -, $0-2p$ - и $\text{Pr}-4f$ -состояний. По данным зонных расчетов, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ уровень Ферми ϵ_F^0 ($x=0$) близок к ϵ_p , а вклад в плотность состояний от плоскостей $\text{Cu}-\text{O}_2$ в окрестности ϵ_F^0 очень мал. Предположим, что исходный уровень Ферми находится в точке ϵ_F^0 на рис. 3, а. При тех значениях параметров, которыми мы задались, в этой области значений ϵ/t в результате гибридризации с $\text{Pr}-4f$ -состояниями возникает высокий пик $g(\epsilon)$. Если смещение ϵ_F при добавлении Pr произойдет в пределах ширины этого пика, например в положении ϵ_F^1 ($x=1$), возможно резкое увеличение $g(\epsilon_F)$. Судить о действительной величине смещения ϵ_F мы не можем, так как для этого необходимо знать полную $g(\epsilon)$.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что в каждом конкретном веществе влияние Pr на структуру $g(\epsilon)$ определяется большим набором параметров. Не менее важную роль, чем отмеченный в [6] фактор Δ , играет и параметр $c = \epsilon_d - \epsilon_p$, от которого зависит положение пиков на оси ϵ/t . На ширину пиков оказывает большое влияние параметр V , а интеграл переноса t определяет энергетический интервал, в котором существуют новые пики $g(\epsilon)$. В целом же весь набор параметров имеет значение для установления области определения и формы гибридризационных особенностей на кривой $g(\epsilon)$. Как показано выше, возможны такие сочетания параметров $\{c, t, V, \Delta\}$, при которых форма кривой $n(\epsilon)$ вблизи ϵ_F резко меняется за счет гибридризации $\text{Cu}-3d$ -, $0-2p$ - и $\text{Pr}-4f$ -состояний, что ведет к изменению физических свойств соединений типа $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Если обратиться к схематическому изображению на рис. 2 изменений $g(\epsilon)$ в результате гибридризации, то сочетание параметров должно быть таким, чтобы уровень Ферми ϵ_F^0 ($x=0$) находился справа от пика $g_0(\epsilon)$ и вблизи края этой фигуры, ϵ_f располагался левее ϵ_F^0 .

Желательно, чтобы правый пик $g(\epsilon)$, возникший после гибридизации с $\text{Pr}-4f$ -уровнем, был узким и высоким, что предполагает не очень большие значения параметра V . Интеграл переноса t не должен противоречить величине энергетического интервала, в котором наблюдается вклад в фотоэмиссионные спектры от $\text{Cu}-\text{O}_2$ -плоскостей. Но вполне осуществимы и такие случаи, когда гибридизуемые энергии находятся выше ϵ_F , или параметры таковы, что возникающие гибридные пики в $g(\epsilon)$ не попадают в близкую окрестность ϵ_F и резкого изменения физических свойств вещества не происходит. Расстояние Δ является при этом важным, но далеко не единственным фактором, определяющим ситуацию в конкретном соединении.

В соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, как и в системах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в зависимости от x и δ наблюдается антикорреляция магнитного порядка и сверхпроводимости с той разницей, что в данном случае при $x > 0.5$ речь идет о низкотемпературном антиферромагнетизме, связанном с присутствием Pr , а не с упорядочением Cu -подрешетки при значительно более высоких T . Так как ясности в вопросе о механизме СП в подобных системах в данный момент нет, можно лишь отметить, что рост $g(\epsilon_F)$, сопровождающийся падением T_c при увеличении x в $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, является, по-видимому, еще одним аргументом, кроме отмеченных в [10], против фононного механизма спаривания носителей. Для СП систем с La и $\text{Y}-\text{Ba}$ при больших δ существует достаточное экспериментальное обоснование наличия высокоэнергетических магнитных флуктуаций двумерного характера с большими длинами корреляции [10, 11]. Предполагается, что через них может осуществляться спаривание носителей. Явная взаимосвязь между сверхпроводимостью и антиферромагнетизмом в соединениях с Pr показывает, что этот механизм может играть роль и в данном случае. Характер антиферромагнетизма в соединениях с Pr изучен недостаточно. Неясно, существует ли локализованный момент на ионе Pr или при высокой степени гибридизации $\text{Pr}-4f$ -уровней магнетизм имеет зонное происхождение. Если момент на Pr отсутствует, подавление СП празеодимом как парамагнитной примесью исключается. Окончательно вопрос о роли Pr может быть решен на основе более подробных экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Infante C., El Moysly M. K., Dayal R., Husain M., Siddiqi S. A., Ganguly P. // *Physica C*. 1990. V. 167. N 5/6. P. 640—656.
- [2] Neumeier J. J., Maple M. B., Torikachvili M. S. // *Physica C*. 1988. V. 156. N 4. P. 574—578.
- [3] Van der Meulen H. P., Franse J. J. M., Tarnawski Z., Kadowaki K., Klasse J. C. P., Menovsky A. A. // *Physica C*. 1988. V. 152. N 1. P. 67—71.
- [4] Maple M. B., Ferreira J. M., Hake R. R., Lee B. W., Neumeier J. J., Seaman C. L., Yang K. N., Zhou H. // *J. Less. Com. Met.* 1988. V. 149. P. 405—425.
- [5] Kang J. S., Allem J. W., Shen Z. X., Ellis W. P., Yeh J. J., Lee B. W., Maple M. P., Spicer W. H., Lindau L. // *J. Less. Comm. Met.* 1989. V. 148. P. 121—132.
- [6] Tang X. X., Mantheiram A., Goodinough J. B. // *Physica C*. 1989. V. 161. N 5/6. P. 574—580.
- [7] Jorgensen J. D., Schüttler H. B., Hincs D. G., Capone D.W., Zhang H. K., Brodsky M. B., Scalapino D. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 10. P. 1024—1027.
- [8] Ellialtioglu S., Wolfram T. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 15. N 12. P. 5901—5911.
- [9] Guo G. Y., Temmerman W. H. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. N 10. P. 6372—6378.
- [10] Изюмов Ю. А., Плакида Н. Н., Скрябин Ю. Н. // *УФН*. 1989. Т. 159. № 4. С. 621—664.
- [11] Miljak M., Collin G., Hamzic A., Zlatič T. // *Europhys. Lett.* 1989. V. 9. N 7. P. 723—728.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
26 февраля 1990 г.
В окончательной редакции
6 июля 1992 г.