

УДК 538.945

ОПРЕДЕЛЯЮТ ЛИ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ y МЯГКИЕ АНГАРМОНИЧЕСКИЕ МОДЫ?

А. П. Жернов, А. Е. Тренин

В предположении, что в перовскитах с кубической структурой $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ существуют мягкие ангармонические моды, качественно объясняются наблюдаемые значения температур сверхпроводящего перехода.

Недавно обнаружено, что соединения $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ y , имеющие кубическую перовскитную структуру, при $0.25 < x < 0.4$ переходят в сверхпроводящее состояние. Если концентрация атомов щелочных элементов $x=0.25$, то значение критической температуры T_c составляет около 30 К. При $x < 0.25$ происходит структурный переход, и в новой фазе эти соединения не являются сверхпроводящими [1-3].

Обратим внимание на то, что имеющие разную точечную симметрию соединения $\text{Ba}_{1-x}(\text{K}, \text{Rb})_x\text{BiO}_3$ y и $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$ с максимальными T_c при небольших изменениях x испытывают структурный переход с понижением симметрии. В случаях $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ высокие значения T_c связывают с наличием металл-оксидных слоев и сильным электрон-фононным взаимодействием. Вопрос о природе сверхпроводимости в соединениях $\text{Ba}_{1-x}(\text{K}, \text{Rb})_x\text{BiO}_3$ y практически не обсуждался.

Структурный переход может быть связан с наличием мягких фононных мод. Если эти моды являются сильно ангармоническими, то они существенным образом влияют на T_c [4-7]. Остановимся на этом вопросе подробнее. Как известно, в металлах при нарушении ближнего порядка некоторые из оптических мод могут превращаться в низкоэнергетические ангармонические возбуждения квазилокального и даже туннельного типов. «Нормальные» смещения атомных колебаний малы, т. е. $\langle u^2 \rangle / a^2 \ll 1$, где $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат атомных смещений, a — постоянная решетки. Такие атомные колебания описываются посредством гармонических фононов. В случае движения туннельного типа отдельные атомы совершают перемещения посредством прыжков между квазиравновесными положениями. Подобные перемещения описываются как движение в двойной потенциальной яме. При этом параметр R_d , характеризующий расстояние между эквивалентными минимумами двухъямного потенциала, оказывается существенно большим, чем величина $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$. Для ангармонических мод квазилокального типа также можно предположить, что эффективная амплитуда колебаний $\langle u_*^2 \rangle \approx R_d^2 \gg \langle u^2 \rangle$.

Параметры взаимодействия электронов с фононами и атомами, совершающими прыжковые движения или колеблющимися в мягких ангармонических модах, сравнивались в [4-6]. Для константы электрон-фононного взаимодействия λ_{ph} имеем соотношение

$$\lambda_{ph} \approx N (\varepsilon_F) \langle J_p^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle,$$

где $N(\varepsilon_F)$ — плотность электронов на уровне Ферми; $\langle J_g^2 \rangle$ — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, усредненный по поверхности Ферми; M — масса атома; $\langle \omega^2 \rangle$ — средний квадрат фононной частоты. Средний квадрат «нормальных» смещений равен $\langle u^2 \rangle = \hbar/2M \langle \omega \rangle$. Поэтому λ_{ph} можно записать в виде

$$\lambda_{ph} \approx N(\varepsilon_F) \langle J_g^2 \rangle 2 \langle u^2 \rangle / \hbar \langle \omega \rangle.$$

Параметр взаимодействия электронов с мягкими ангармоническими модами представляется в форме

$$\lambda_A \approx c \frac{N(\varepsilon_F) \langle J_A^2 \rangle}{\Delta} 2R_d^2 \text{th} \frac{\Delta}{2T_c}.$$

Здесь c — доля атомов, совершающих прыжковые движения или колеблющихся в мягкой моде; R_d характеризует делокализацию частицы; Δ/\hbar — эффективная частота мягкой моды. Поскольку $\langle J_g^2 \rangle \approx \langle J_A^2 \rangle$, то

$$\frac{\lambda_A}{\lambda_{ph}} \approx c \frac{\hbar \langle \omega \rangle R_d^2}{\Delta \langle u^2 \rangle} \text{th} \frac{\Delta}{2T_c}. \quad (1)$$

Согласно обычным оценкам, $\langle u^2 \rangle \approx 10^{-3} \text{ \AA}^2$, а величина R_d меняется от 0.1 до 0.3 \AA. Кроме того, по определению, $\hbar \langle \omega \rangle \gg \Delta$. Поэтому даже при малых значениях c ($c \approx 0.001 \div 0.01$) λ_{ph} и λ_A могут быть сравнимы по величине и влияние мягких мод на T_c оказывается существенным.

Предположим теперь, что при замене атомов Ва на атомы К (Rb) в решетке возникают области, в которых небольшая часть атомов кислорода из-за изменения ковалентного взаимодействия оказывается слабо-связанной. Колебательное движение слабо-связанных атомов будем описывать как движение в сильно ангармоническом или двухъямном потенциале.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Соединение BaBiO_3 со структурой кубического перовскита (ABX_3) является стабильным и для него выполняется критерий Гольдшмидта (см., например, [8]). Согласно этому критерию, параметр отступления $\tau = 1/\sqrt{2} \cdot (R_A + R_X)/(R_B + R_X)$, где R_A, R_B, R_X — ионные радиусы атомов сорта А, В и X, лежит в пределах между 0.75 и 1. При замене Ва на К или Rb, ионные радиусы которых R_K и R_{Rb} соответственно меньше и больше радиуса Ва, критерий не нарушается. Наблюдаемый в [3] при изменении концентрации атомов К (Rb) структурный переход, возможно, связан с возникновением кислородных вакансий и с появлением атомов кислорода в состоянии O^- . Действительно, в обоих этих случаях значение параметра R_X уменьшается и критерий Гольдшмидта может нарушаться. Заметим, что наличие вакансий и атомов O^- способствует возникновению мягких мод.

При наличии атомов калия и рубидия решетка локально геометрически искажается. Поскольку ионный радиус R_K меньше, а R_{Rb} больше, чем ионный радиус бария R_{Ba} , то решетка локально соответственно сжимается и расширяется. Подобная деформация решетки должна влиять на структуру эффективного ангармонического потенциала для ионов кислорода и, следовательно, на величину характерной частоты Δ/\hbar для мягкой моды. Иными словами, величина Δ должна зависеть от массы атома щелочного элемента.

Соединения $\text{Ba}_{1-x}(\text{K}, \text{Rb})_x\text{BiO}_3$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ являются родственными. Согласно теоретическим оценкам, выполненным для $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в [9], параметр $\lambda_{ph} \approx 1$, а характерные оптические частоты ω_{op} лежат в интервале от 500 до 1000 К. Определяя параметр R_d по формуле $R_d = (\hbar/M_0 \omega_{op})^{1/2}$ (M_0 — масса атома кислорода), находим $R_d \approx 0.2 \text{ \AA}$. Для грубой оценки можно положить $\Delta = \hbar \omega_{op} G^{1/2} \exp(-G)$, где фактор Гамова $G = M_0 \omega_{op} R_d^2 / 4\hbar$. При этом для характерной частоты мягкой моды получаем $\Delta/\hbar \leq 100 \text{ К}$. Будем считать также, что концентрация c атомов, колеблющихся в мягких ангармонических модах, близка к 10^{-3} . В ре-

зультате с использованием соотношения (1) получаем, что в перовскитах с кубической структурой значение параметра λ_A может составлять несколько единиц.

В случае промежуточной и сильной связи на основе анализа уравнений Элиашберга получены приближенные асимптотические функции для T_c , точность которых составляет несколько процентов. Аналитические свойства соответствующих формул детально изучены. Если параметр λ изменяется от 1 до 3 и ядро уравнения Элиашберга имеет нестандартный вид в области низких частот, то общепринятых соотношений для T_c в настоящее время нет. Согласно результатам работ [10, 11], выражение для T_c можно представить в следующем виде:

$$T_c \approx \frac{1}{8.92} \langle \omega \rangle (\lambda - 0.48). \quad (2)$$

Если подставить оцененные выше значения λ_A и Δ в формулу (2), получаем для T_c значение, близкое к 20 К. Оно находится в разумном согласии с экспериментом [2, 3]. Фактор Δ является разным в соединениях с К и Rb. Однако, поскольку $\lambda_A \sim \Delta^{-1}$, T_c фактически не зависит от Δ и, следовательно, слабо зависит от динамических параметров ангармонического потенциала (см. также [7]). На эксперименте заметного изменения величины T_c при замене К на Rb не обнаружено.

Резюмируем сказанное. Если предположить, что в соединениях $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$ и $Ba_{1-x}Rb_xBiO_{3-y}$ существуют мягкие ангармонические моды, то удастся объяснить наблюдаемые значения T_c , а также практически одинаковую величину T_c для обоих соединений. Мягкие моды можно непосредственно обнаружить в спектрах неупругого рассеяния медленных нейтронов. Косвенно они должны проявляться, например, в спектрах упругого рассеяния нейтронов через фактор Дебая—Валлера и в температурной зависимости теплоемкости.

Список литературы

- [1] Mattheiss L. F., Gyorgy E. M., Johnson Jr. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 7. P. 3745—3746.
- [2] Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Farrow R. // Nature. 1988. N. 332. P. 814—816.
- [3] Hinks D. G., Dobrovski B., Jorgensen J. D. // Nature. 1988. N. 333. P. 836—838.
- [4] Viycic G. M., Aksenov V. L., Plakida N. M., Stamenkovic S. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1981. V. 14. P. 2377—2386.
- [5] Вуйичич Г. М., Плакида Н. М. // ФНТ. 1982. Т. 9. № 3. С. 269—278.
- [6] Drexler S. L., Plakida N. M. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 144. N. 2. P. K113—K117.
- [7] Zhernov A. P. // Proc. 18 Inter. Symp. Electronic structure of metals and alloys. DDR, Dresden, 1988. P. 117—125.
- [8] Хагенмюллер П. Препаративные методы в химии твердого тела. М.: Мир, 1976. 616 с.
- [9] Shirai M., Suzuki M., Notizuki K. // Sol. St. Comm. 1986. V. 60. N 6. P. 489—493.
- [10] Leavens C. R. // J. Phys. F: Met. Phys. 1977. V. 7. N. 9. P. 1911—1922.
- [11] Weng Zheng-yu, Hang-sheng Wu // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N. 27. P. 5459—5470.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
10 октября 1988 г.
В окончательной редакции
26 декабря 1988 г.