

05.4

Сверхпроводимость высоко- и низкотемпературных сверхпроводников как бозе-эйнштейновская конденсация (Разбавленные металлы).

© В.Н. Богомолов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: V.N. Bogomolov@inbox.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2006 г.

В окончательной редакции 1 июля 2006 г.

Рассмотрены структуры и параметры ряда ВТСП и НТСП материалов при использовании радиуса $0.5-0.6\text{\AA}$ для иона O^{2-} . Переходы в сверхпроводящее состояние нестабильных сверхВТСП с $T_c = 371\text{ K}$ ($YBa_2Cu_3Se_7$) и с $T_c \sim 400\text{ K}$ ($Ag_2(Ag_3Pb_2H_2O_6)$) и НТСП с $T_c \sim 0.3\text{ K}$ ($SrNb_xTi_{(1-x)}O_3$) соответствуют конденсации бозе-эйнштейновского типа. Неустойчивость структуры первого вызвана превышением радиуса иона Se^{2-} ($\sim 1\text{\AA}$) над радиусом O^{2-} . Свойства второго квазиодномерны и непрактичны. Оценены концентрации электронов и их эффективные массы в ряде стехиометрических и нестехиометрических (нанокompозитных) ВТСП. Большие эффективные массы электронов могут свидетельствовать в пользу существования поляронов (биполяронов) в таких системах. Новые сверхпроводники (Mg_xWO_3).

PACS: 74.20.-z

Вопрос о механизме ВТСП и возможности $T_c > 300\text{ K}$ до сих пор остается открытым. Весьма важным как для физики, так и для электроники и электро- и магнетоэнергетики было бы создание сверхпроводников с $T_c > 300\text{ K}$ или подтверждение сообщений хотя бы об их случайном синтезе. Первое сообщение о $T_c = 371\text{ K}$ [1] не получило продолжения из-за нестабильности вещества и невозпроизводимости синтеза. В составе $YBa_2Cu_3O_7$ кислород был заменен на селен ($YBa_2Cu_3Se_7$).

1. Одна из главных причин сложившейся ситуации — это использование традиционного радиуса ($r_{O^{2-}} \sim 1.4\text{\AA}$) для иона кислорода O^{2-} вместо реального $0.5-0.6\text{\AA}$ [2]. Важно также, что $r_{O^{2-}} \sim r_O$,

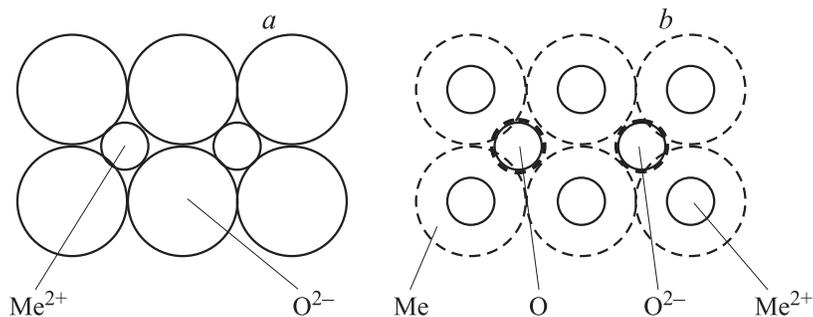


Рис. 1. Схематическое представление возможных структур окислов: *a* — радиус иона O^{2-} равен $\sim 1.4 \text{ \AA}$, *b* — радиусы атома O и иона O^{2-} порядка $\sim 0.5 \text{ \AA}$ (разбавленный металл).

а $r_{\text{Me}} \gg r_{\text{Me}^{2+}}$. На рис. 1, *a, b* схематически показано, как кардинально изменяется при этом картина электронной структуры окислов. Возникает и неустойчивость структуры при замене O^{2-} на вдвое больший Se^{2-} . Структуры стехиометрического соединения $YBa_2Cu_3O_7$ и нестехиометрического соединения $Ag_2(Ag_3Pb_2H_2O_6)$ с $T_c \sim 400 \text{ K}$ [3] приведены на рис. 2 и 3. На рис. 4 показано сечение ячейки $SrTiO_3$.

2. Вторая причина трудностей в понимании ВТСП — использование стационарных ионных радиусов, как для классических ионных соединений (рис. 1, *a*) вместо квантово-механической суперпозиции основного и ионизованного состояний (рис. 1, *b*). Электронные свойства окисла есть результат туннелирования по этим состояниям,¹ заселенность которых обратно пропорциональна r^3 (r — радиус орбиты данного состояния). Заселенность орбитали основного состояния атомов металла $z_{\text{Me}} < 1$ (рис. 1, *b*), и система соответствует разбавленному металлу („химическое“ разбавление, велика степень ионности и адиабатичности эффектов). Концентрация электронов с учетом заселенности орбиталей основного состояния атомов металла при $z_{\text{Me}} < 1$ может оказаться в состоянии до перехода в металлическое, и электронные пары 2-валентных атомов сохраняются, хотя их энергия связи Δ_0 падает в конденсате в ε^* раз до Δ_c . Появление сверхпроводимости при этом

¹ Квантово-механическая суперпозиция основного и возбужденного состояния (атом остается нейтральным) реализуется в атомах конденсатов инертных газов и металлов типа Pd. Их металлизация связана с туннелированием по возбужденным состояниям [4].

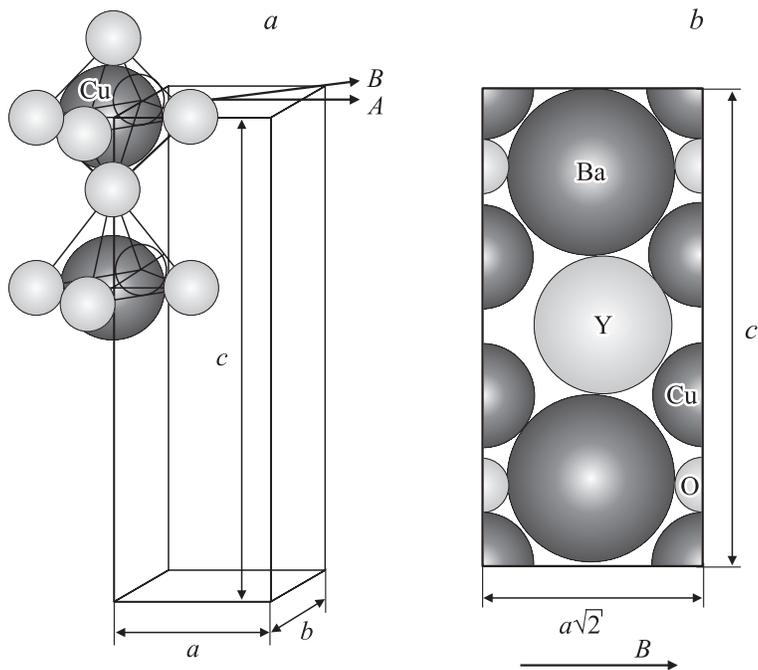


Рис. 2. a — ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, b — поперечное сечение ячейки по направлению B .

есть результат бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК) электронных пар, а не их образования как в модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ). (У 1-валентных атомов нет электронных пар). Модель БКШ не объясняет ни сверхвысоких T_c , ни сверхнизких (либо их отсутствие) у 1-валентных металлов при обычных условиях. Энергия связи атомных электронных пар или первый потенциал ионизации (у Ba это два s -электрона с энергией связи $\Delta_0 = 5.2 \text{ eV}$, у Hg энергия $\Delta_0 = 10.1 \text{ eV}$) при сближении атомов понижается в ϵ^* раз ($\Delta_c = \Delta_0/\epsilon^*$), где ϵ^* — эффективная диэлектрическая постоянная среды, содержащей Me^{2+} ионы. У 1-валентных металлов среда не имеет таких электронных пар. При металлизации свойства среды изменяются очень резко и атомные электронные пары сменяются

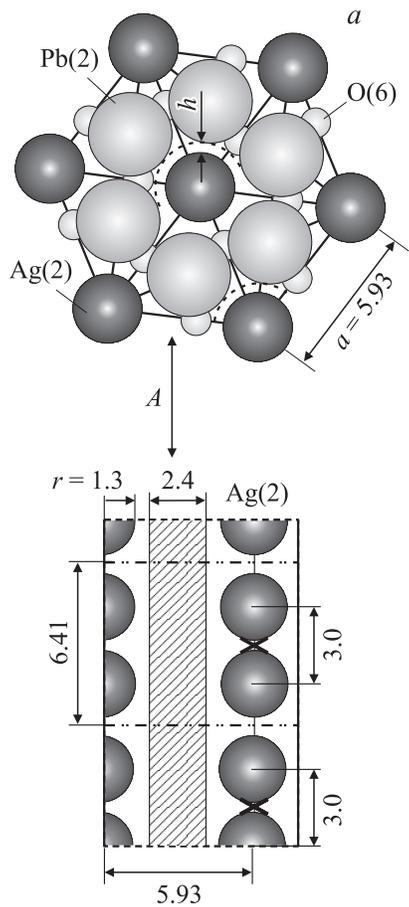


Рис. 3. Упаковка атомов в $\text{Ag}_2(\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{H}_2\text{O}_6)$: a — вид вдоль оси c на один слой атомов, b — 3М-решетка квазиодномерных цепочек молекул Ag_2 .

куперовскими (либо превращаются в них). „Химическое“ разбавление металлов позволяет получать стабильные системы в состоянии близком к металлизации [5]. Из условия равенства электронных энергий в фазах в точке перехода $2.87(h/2\pi)^2 n^{5/3}/m \sim \Delta_c n/2$ можно получить $T_{c \text{ max}} \sim \Delta_c/5.5k$ [5]. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $T_c = 90 \text{ K}$; $r_{\text{Ba}} = 2.19 \text{ \AA}$; $\epsilon^* \sim 25$;

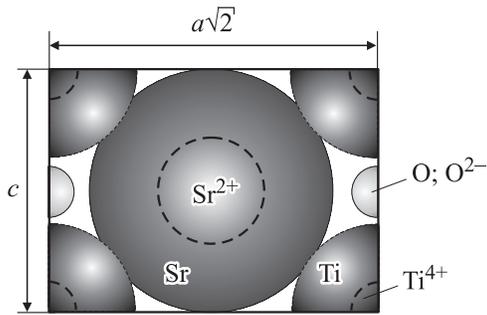


Рис. 4. Сечение ячейки SrTiO_3 .

$m^* \sim 5 \cdot m_e$; $\Delta_c \sim 5.2/25 = 0.21 \text{ eV} \sim 5.5kT_{c \text{ max}}$ [5]. Поэтому реальная $T_c = 90 \text{ K}$ много ниже возможной $T_{c \text{ max}} \sim 495 \text{ K}$ и переход носит характер БЭК „жестких“ электронных пар. Увеличение концентрации n_2 пар будет приводить к росту $T_c = 3.31h^2n_2^{2/3}/m^*$, но лишь до $\sim 495 \text{ K}$ — температуры металлизации системы, при которой резко изменится ϵ^* , упадет Δ_c и пары превратятся в куперовские, а переход станет носить характер развала электронных пар (модель БКШ) [5].

3. В окислах можно оценить концентрацию „активных“ электронов, если считать, что разбавление определяется заселенностью орбиталей атомов металла, зависящей от акцепторных свойств кислорода (или селена). 3М-сверхпроводимость возникает как результат туннелирования по электронным квантовым состояниям атомов металла. Неупорядоченная паутина („cobweb“) путей, колец, циклов [4,6,7] сменяется, по видимому, 3М решетками из сверхпроводящих нитей („gossamer“) [8].

Заселенности орбиталей Me и O обратно пропорциональны объему орбиталей $z_{\text{Me}}/z_{\text{O}} \sim (r_{\text{O}}/r_{\text{Me}})^3$ [5]. Для пары $\text{Se}^{2-}-\text{O}^{2-}$ величина $z_{\text{MeSe}} \sim 8 \cdot z_{\text{MeO}}$. Следовательно, концентрация электронных пар в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Se}_7$ в 8 раз больше, чем в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. В модели БЭК это соответствует увеличению T_c в $8^{2/3} = 4$ раза, т.е. до 360 K (границы БЭК–БКШ), и соответствует данным [1]. Такая концентрация электронных пар отвечает составу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7/8}$ (металлический сплав с примесью окислов). Замена атомов Ba на Hg ($\Delta_0 = 10.1 \text{ eV}$; $r = 1.45 \text{ \AA}$) увеличивает концентрацию пар в $(2.19/1.45)^3 \sim 3.4$ раза и T_c до $\sim 200 \text{ K}$. Увеличивается и граница БЭК до $T_{c \text{ max}} \sim 1000 \text{ K}$.

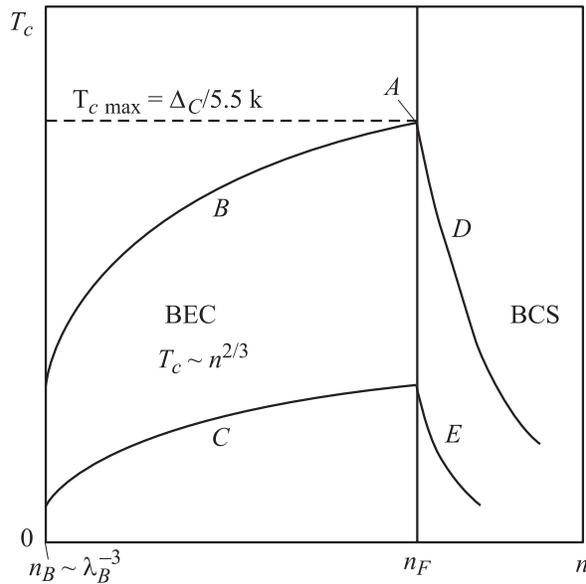


Рис. 5. Схематическое представление T_c сверхпроводников в зависимости от концентрации электронов: A — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Se}_7$; $\text{Ag}_2(\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{H}_2\text{O}_6)$; $(\text{Na}_2)_{0.025}\text{WO}_3$; $(\text{Na}_2)_{0.02}\text{NH}_3$; $\text{SrNb}_y\text{Ti}_{(1-y)}\text{O}_3$; Mg_xWO_3 . B — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; Mg_xWO_3 . C — $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$. D — MgB_2 . E — $\text{SrNb}_z\text{Ti}_{(1-z)}\text{O}_3$. ($x < y < z$). λ_B — дебройлевская длина волны электронных пар.

4. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на 1 атом металла приходится около 1 атома кислорода. Число электронных пар в ячейке 2.5. Каждая пара занимает объем 69.4 \AA^3 . Если учесть заселенность орбиталей атомов Ba $z_{\text{Me}} \sim z_{\text{O}}(0.5/2.19)^3 = z_{\text{O}}/84$, то концентрация „активных“ электронных пар $n_2 \sim 1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. При БЭК величина $T_c = 92 \text{ K}$ при $m^* \sim 5 \cdot m_e$. Диэлектрическая постоянная среды $\epsilon^* \sim 20$.

5. Для SrTiO_3 атомная величина $\Delta_{0\text{Sr}} = 5.7 \text{ eV}$, при $\epsilon^* \sim 4 \cdot 10^4$ [9] становится $\Delta_c \sim 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ и $T_{c \text{ max}} = \Delta_c/5.5k \sim 0.25 \text{ K}$. Оценка собственной концентрации электронов по заселенности атомов Sr ($n \sim r^{-3}$) дает $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, но она груба из-за того, что расстояние Sr–O заметно больше, чем $r_{\text{Sr}} + r_{\text{O}}$ (рис. 4). Легирование ниобием блокирует часть валентностей кислорода и увеличивает кон-

центрацию свободных электронных пар от Sr ($\text{SrNb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) [10]. С ростом n -концентрации электронов величина $T_c \sim n^{2/3}$ вплоть до $T_{c \max} = 0.28 \text{ K}$ [10]. После $T_{c \max}$ (концентрация $n > 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) температура T_c резко падает. Наступает металлизация и БКШ-сверхпроводимость [11]. Зависимость $T_c - n$ [10] асимметрична и соответствует графику рис. 5. При БЭК эффективная масса электронов $m^* \sim 1200 \cdot m_e$.

6. В стехиометрических соединениях атомные остовы электронных пар участвуют в формировании электронных свойств среды (например, ε^* , m^*). Атомы металла разбавлены кислородом. В нестехиометрических (нанокомпозитных) ВТСП атомы и их электронные пары находятся лишь в контакте со средой матрицы (рис. 3). Металл разбавлен матрицей. При „физическом“ разбавлении металлов в $\text{Ag}_2(\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{H}_2\text{O}_6)$ ($T_c \sim 400 \text{ K}$, $m^* \sim 7.5 \cdot m_e$) [3], в $(\text{Na}_2)_{0.02}\text{NH}_3$ ($T_c \sim 200 \text{ K}$, $m^* \sim 5 \cdot m_e$) [12] и в $(\text{Na}_2)_{0.025}\text{WO}_3$ (91 K , $m^* \sim 10 \cdot m_e$) [13] известны концентрации электронных пар и их энергии связи в двухатомных молекулах [5], что позволило оценить эффективные массы m^* электронов по T_c в модели БЭК. В них имеются 3М-решетки из цепочек молекул Ag_2 , либо 3М-сетки из неупорядоченных цепочек Na_2 , которые, по-видимому, слабо взаимодействуют с матрицей. Поэтому энергия связи пар Δ_c почти не зависит от ε^* матриц. Во всех трех случаях оценки энергии связи пар $\Delta_c \sim 5.5 \cdot k T_{c \max}$ [5]. Реализуется пограничный случай БЭК–БКШ сверхпроводимости. Эффективные электронные массы во всех 4 системах [1,3,12,13] близки и могут быть результатом участия поляронов (биполяронов) в сверхпроводимости [14].

7. В таблице приведены параметры ряда ВТСП.

8. *Заключение.* „Физическое“ или „химическое“ разбавление металлов позволяет получать системы в состоянии между изолятором и металлом. Сверхпроводимость ряда ВТСП может рассматриваться как результат БЭК атомных электронных пар 2-валентных атомов либо

	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Se}_7$	$\text{Ag}_2(\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{H}_2\text{O}_6)$	$(\text{Na}_2)_{0.025}\text{WO}_3$	$(\text{Na}_2)_{0.02}\text{NH}_3$
T_c (K)	90	371	~ 400	~ 90	~ 180
$T_{c \max}$ (K)	~ 500	~ 500	~ 500	~ 100	~ 200
n_2 (cm^{-3})	$1.7 \cdot 10^{20}$	$13.6 \cdot 10^{20}$	$25.6 \cdot 10^{20}$	$4.74 \cdot 10^{20}$	$4.71 \cdot 10^{20}$
Δ_c (eV)	> 0.21	~ 0.173	~ 0.187	~ 0.043	~ 0.09
m^*/m_e	~ 5	~ 5	~ 7.5	~ 10	~ 5
ε^*	25(?) (90 K)	~ 25 (?)	$\sim (30-40)$ (?)	~ 50 (100 K)	25.4(200 K)

электронных пар 2-атомных молекул из одновалентных атомов. Однако повышение T_c может сопровождаться либо нестабильностью, либо квазиодномерностью. Практически важные сверхпроводники должны были бы иметь 3-мерность, малые ε^* , большие Δ_c , однородные и максимальные концентрации электронов (до металлизации). Синтез таких материалов требует удовлетворения ряда физико-химических требований одновременно. Создавать их можно, используя нестехиометрические соединения. Примером может служить Mg_xWO_3 ($\Delta_0 \sim 7.6$ eV; $T_{c \max} \sim 600$ K при $x \sim (0.3-0.4)$). Этот нанокompозит, в отличие от MgB_2 , где Mg разбавлен „химически“, но еще остается металлом со сверхпроводимостью БКШ-типа. Синтез стехиометрических ВТСП — более сложная задача. Но в обоих случаях это два способа получения веществ в состоянии между изолятором и металлом.

Приведенные выше соображения свидетельствуют, что создание сверхпроводников с $T_c > 300$ K возможно.

Список литературы

- [1] *Shabetnik V.D., Butuzov S.Yu., Plaksii V.I.* // Tech. Phys. Lett. 1995. V. 21. P. 382.
- [2] *Waber J.T., Cromer Don T.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 4116.
- [3] *Djurek Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M.* // Physica. 2000. C. 341–348. P. 723–725; e-print: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0310011>.
- [4] *Bogomolov V.N.* // Techn. Phys. Lett. 2002. V. 28. P. 211; 1995. V. 21. P. 928.
- [5] *Bogomolov V.N.* E-print: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0506399>; /0505718; /0412740; /0411574; /0604509; /0604616.
- [6] *Eagles D.M.* E-print: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0204556>.
- [7] *Brout R.* Phase Transitions, Un. of Brussels; N.Y.–Amsterdam, 1965. P. 250.
- [8] *Laughlin R.B.* E-print: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0209269>.
- [9] *Uwe H., Sakudo T.* // Phys. Rev. 1976. B13. P. 271.
- [10] *Ambler E., Colwell J.H., Hosler W.R., Schooley J.F.* // Phys. Rev. 1966. V. 148. P. 280; *Schooley J.F., Hosler W.R., Ambler E., Becker J.H., Cohen M.L., Koonce C.S.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 305.
- [11] *Gurevich V.L., Larkin A.I., Firsov Yu.A.* // FTT. 1962. V. 4. P. 185.
- [12] *Edwards P.P.* // J. of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. 2000. V. 13. P. 933. (See also *Ogg R.A., jr.* // Phys. Rev. 1946. V. 69. P. 243).
- [13] *Shengelaya A., Reich S., Tsabba Y., Muller K.A.* // Eur. Phys. J. 1999. B12. P. 13.
- [14] *Alexandrov A.S.* E-print: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0508769>.