

Сверхструктуры $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ и перенос заряда в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

А. А. Мамалуй, И. Н. Саблин

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе 21, г. Харьков, 61002, Украина
E-mail: mamalui@kpi.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 25 января 2001 г.

Аномалии кинетических и термодинамических свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \sim 0,9$) в нормальном состоянии интерпретированы как происходящие вследствие упорядочения кислорода в базальных (001) CuO_x -плоскостях. Предложена последовательность структурных фазовых переходов, анализ фаз проведен методом статических концентрационных волн. Показано, что аномальное поведение электросопротивления и относительного удлинения образца могут быть связаны с эффектом переноса заряда.

Аномалії кінетичних і термодинамічних властивостей $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \sim 0,9$) у нормальному стані інтерпретовані як виникаючі внаслідок упорядкування кисню в базальних (001) CuO_x -площинах. Запропоновано послідовність структурних фазових переходів, аналіз фаз проведено методом статичних концентраційних хвиль. Показано, що аномальна поведінка електроопору та відносного видовження зразка можуть бути пов'язані з ефектом переносу заряду.

PACS: 74.72.Bk

Введение

Исследованию упорядочения кислорода в CuO_x -плоскостях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и взаимосвязанной с ним электронной структуры посвящено большое число работ [1–4]. В работах [5] цепочки Cu-O представлены резервуаром носителей заряда. Вместе с изменением кислородного индекса изменяется концентрация носителей в проводящих плоскостях CuO_2 посредством переноса заряда из цепочек, и, следовательно, система может проявлять как диэлектрические, так и металлические сверхпроводящие свойства. Кроме того, оказалось, что электросопротивление в нормальном состоянии и критические параметры в сверхпроводящем зависят не только от содержания кислорода, но и от степени его упорядоченности [6]. В цепочках Cu-O медь может находиться в двух валентных состояниях: Cu^+ и Cu^{2+} , что подтверждается эллипсометрическими измерениями [7] и экспериментами по ядерному квадрупольному резонансу [8]. В первом случае в ближайшем окружении меди находится только два апикальных атома кислорода O_4 , во втором имеем трех- и четырехкоординационную медь. Улучшение сверхпроводящих характеристик

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x \sim 0,5$ [6] обусловлено формированием цепочек, составленных из чередующихся атомов Cu и O , что соответствует структурному фазовому переходу $\text{OI} \rightarrow \text{OII}$, сопровождающемуся добавлением в CuO_2 -слои новых дырок. Для вычисления вклада в энергию атомно-вакансионного упорядочения, связанного с переносом заряда, к базальным CuO_x -плоскостям как к системе сильнокоррелированных электронов применялась широко распространенная модель Хаббарда. В рамках этого подхода удается описать ряд специфических для ВТСП свойств, например переход металл–диэлектрик. В трехзонной модели Хаббарда, использованной в [4], учитывается также смешанный ионно-ковалентный характер связи. Целесообразно рассмотреть и другие факторы, влияющие на упорядочение кислорода. Например, увеличение концентрации кислорода приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что, в свою очередь, способствует образованию гетерофазной структуры [9]. Участие дальнедействующих упругих сил играет определяющую роль в образовании доменной структуры [2].

Различают два типа вакансионных сверхструктур: цепочечные и гексагональные или почти гек-

сагональные «herring bone» сверхструктуры. При низких температурах в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с большой концентраций кислорода ($x \sim 1$) устойчивыми являются сверхструктуры, относящиеся ко второму типу $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$, что подтверждается экспериментально [10] и теоретически [11]. Но эффекты, обусловленные переносом заряда, в этих фазах также могут проявляться.

В настоящей работе рассматривается последовательность структурных фазовых переходов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x = 0,9$ и связанный с ними перенос заряда с целью объяснения аномалий, наблюдающихся в температурной зависимости электросопротивления [12] и относительного удлинения образцов [13].

Модель структурного перехода

В связи с изучением атомно-вакансионного упорядочения в кислородной подсистеме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ развитие получила модель с асимметричным взаимодействием во второй координационной сфере [1]. Для цепочек Cu–O актуальными являются дальнедействующие кулоновские и упругие силы. Как и в [2], будем рассматривать упорядочение в базальной плоскости, т.е. эффективно двумерный случай. Первоначально имеем квадратную решетку с параметром a , состоящую из атомов меди. Кислород занимает положение в позициях внедрения, обозначаемых как (p, \mathbf{r}) , где индекс p указывает на соответствующую подрешетку (позиции O(1) или O(5)); \mathbf{r} — трансляционный вектор исходной квадратной решетки. Распределение атомов кислорода по позициям внедрения характеризуется функцией $n(p, \mathbf{r})$ — вероятностью заполнения кислородом междоузлия (p, \mathbf{r}) . Взаимодействие O–O осуществляется за счет дальнедействующих кулоновских и упругих сил, это дает основание ограничиться приближением среднего поля. Свободная энергия в данном приближении имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{p, \mathbf{r}} \sum_{q, \mathbf{r}'} W_{p,q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(p, \mathbf{r}) n(q, \mathbf{r}') + k_B T \sum_{p, \mathbf{r}} (n(p, \mathbf{r}) \ln n(p, \mathbf{r}) + (1 - n(p, \mathbf{r})) \ln (1 - n(p, \mathbf{r}))) - \mu \sum_{p, \mathbf{r}} n(p, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где $W_{p,q}$ — энергия взаимодействия атомов кислорода, находящихся в позициях (p, \mathbf{r}) и (q, \mathbf{r}') ; k_B — константа Больцмана; T — абсолютная температура; μ — неопределенный множитель Ла-

гранжа, играющий роль химического потенциала. Уравнение самосогласованного поля может быть получено, если приравнять нулю первую вариацию по $n(p, \mathbf{r})$ от свободной энергии (1):

$$n(p, \mathbf{r}) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{k_B T} + \frac{1}{k_B T} \sum_{q, \mathbf{r}'} W_{p,q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(q, \mathbf{r}') \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (2)$$

Удобно использовать метод Хачатуряна, в котором решение уравнения (2) ищется в виде суперпозиции статических концентрационных волн [2, 14].

Также как и в [15], будем использовать модель O–O взаимодействия, соответствующего анизотропному экранированному кулоновскому отталкиванию:

$$W_{p,q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \left\{ \begin{array}{l} \frac{z^2}{r_i} \exp\left(\frac{r_i}{r_d}\right) + \delta W_i, \quad i \neq 2 \\ (1 \pm f) \frac{z^2}{a} \exp\left(-\frac{a}{r_d}\right) + \delta W_2, \quad i = 2 \end{array} \right\}, \quad (3)$$

где r_i — радиус i -й координационной O–O сферы; z — эффективный заряд кислорода; f — фактор анизотропии для второй координационной сферы, знак минус используется, если между атомами кислорода находится медь; δW_i — коррекция экранированного кулоновского взаимодействия в i -й координационной сфере, обусловленная пространственной дисперсией диэлектрической постоянной [16].

Результаты и их обсуждение

Для изучения упорядочения, происходящего в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x = 0,9$, воспользуемся результатами работ [12, 13]. В интервале температур 450–650 К измерены электросопротивление [12] и относительное удлинение образца [13] при изотермических выдержках. На рис. 1 приведены температурные зависимости отношения удельного электросопротивления ρ_t , зависящего от времени изотермической выдержки, к ρ_0 , определенному при $t = 0$, полученные как изохронные сечения экспериментальных изотерм. Характерно наличие области температур, в которой $\Delta\rho_t/\rho_0$ отрицательно. Аналогичная зависимость наблюдалась для относительного удлинения образца $\Delta l/l$ [13].

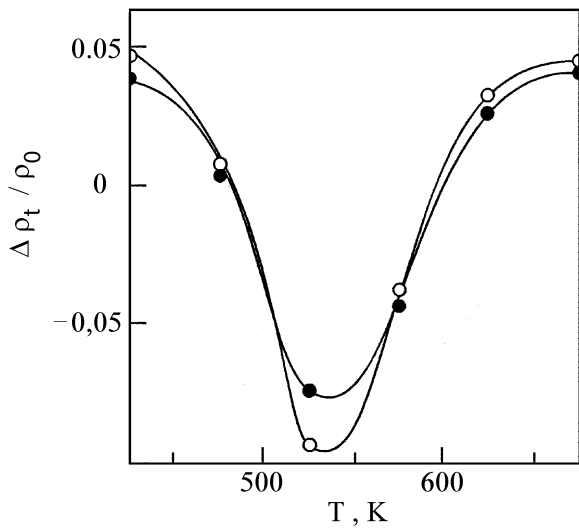


Рис. 1. Температурная зависимость отношения удельного электросопротивления ρ_t , зависящего от времени изотермической выдержки, к ρ_0 , определенному при $t = 0$, в образце $YBa_2Cu_3O_{6,9}$; $t = 5$ ч (●), $t = 7$ ч (○).

Работы [12,13] дополняют экспериментальные данные работ [17–19], на основании которых в [16] была выбрана модель О–О взаимодействия и предложена последовательность фазовых переходов $OI \rightarrow OII \rightarrow (2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1 \rightarrow OIII(3 \times 1)$ для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $x = 0,75$. Температуры структурных переходов были оценены в широком интервале концентраций $0,5 < x < 0,8$ посредством изучения релаксационного поведения температуры сверхпроводящего перехода после различных термообработок [17], а также на основании нейтронографических исследований [18,19].

Чтобы достигнуть наилучшего соответствия экспериментам [12,13], при $x=0,9$ нами предложена следующая последовательность структурных переходов: $OI \rightarrow OII \rightarrow (2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1 \rightarrow (2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_2$. При низких температурах в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $x \sim 0$ и $x \sim 1$ более устойчивыми являются сверхструктуры $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$, что согласуется с результатами [10,11]. Сверхструктуры $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1$ и $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_2$ изображены на рис. 2.

С целью упрощения вычислений предполагается, что к моменту перехода $OI \rightarrow OII$ орторомбическая фаза OI практически полностью упорядочена, т.е. атомы кислорода занимают только одну из подрешеток. Вследствие этого при учете симметрии фазы OI модель, описанную выше, можно свести к упорядочению в простой решетке, которое определяется потенциалом взаимодействия W_{22} . Фазы OII , $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1$ и $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_2$ тогда описываются функциями

$$n_1 = x + \eta_1 \cos(\mathbf{k}'_1 \mathbf{r}),$$

$$n_2 = x + \eta_1 \cos(\mathbf{k}'_1 \mathbf{r}) + \eta_2 [\cos(\mathbf{k}'_2 \mathbf{r}) + \sin(\mathbf{k}'_2 \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}''_2 \mathbf{r}) + \sin(\mathbf{k}''_2 \mathbf{r})], \quad (4)$$

$$n_3 = x + \eta_1 [\cos(\mathbf{k}'_1 \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}''_1 \mathbf{r})] + \eta_2 [\cos(\mathbf{k}'_2 \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}''_2 \mathbf{r})] + \eta_3 \cos(\mathbf{k}'_3 \mathbf{r}),$$

где η_1, η_2, η_3 — параметры порядка, волновые векторы равны

$$\mathbf{k}'_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}''_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{k}'_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 4 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}''_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 4 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}.$$

Стехиометрия достигается для соответствующих фаз при $x_1 = \eta_1 = 1/2$; $x_2 = 3/4$, $\eta_1 = \eta_2 = -1/4$; $x_2 = 7/8$, $\eta_1 = \eta_3 = -1/8$, $\eta_2 = -1/4$. Подставляя (4) в уравнение самосогласованного поля (2), получаем систему трансцендентных уравнений для параметров порядка, что позволяет описать их температурную зависимость. Температуры структурных переходов были определены из условия равенства свободной энергии сменяющих друг друга фаз. Ограничением на выбор параметров О–О взаимодействия служило само точное исполнение последовательности переходов, пред-

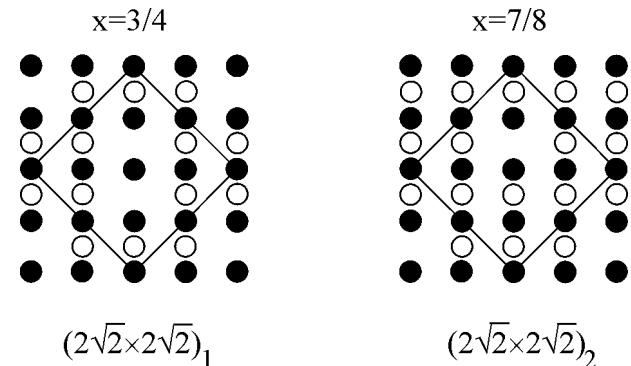


Рис. 2. Сверхструктуры $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1$ и $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_2$, атом кислорода (○), атом меди (●).

положение, что переходы $OI \rightarrow OII$ и $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1 \rightarrow (2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_2$ происходят при температурах 500 и 600 К, а также исключение возможности появления фаз, упорядочивающихся по другим сверхструктурным векторам. Рассматривались только четыре координационные сферы, перераспределение кислорода между подрешетками, как было отмечено выше, не учитывалось, при этом использовались параметры $O-O$ потенциала

$$\frac{z^2}{a} = 5015 \text{ К}; \quad r_d = \sqrt{5}a; \quad \delta W_2 = 0; \quad (5)$$

$$\delta W_3 = -281 \text{ К}, \quad \delta W_4 = 98 \text{ К}.$$

Доля двухкоординационной меди f служит характеристикой, которую можно использовать как количественную меру эффекта переноса заряда. Зная функцию $n(\mathbf{r})$ для каждой сверхструктуры, в рамках принятого приближения среднего поля в пренебрежении корреляцией легко вычислить параметр f , являющийся характеристикой ближнего порядка [20]. Температурная зависимость f приведена на рис. 3. Из сравнения рис. 1 и 3 можно сделать вывод, что поведение удельного электросопротивления и изменение параметра f взаимосвязаны.

В температурном интервале 500–600 К при рассматриваемом упорядочении увеличивается количество дырок в CuO_2 -слоях, что приводит к наблюдаемому уменьшению удельного электросопротивления. Появление новых носителей тока

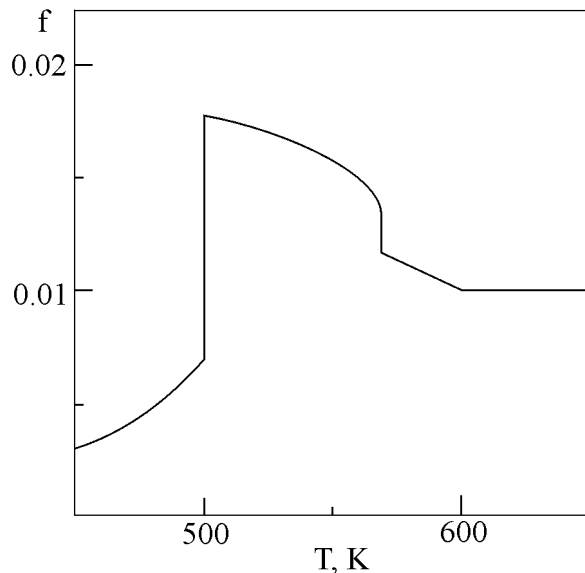


Рис. 3. Температурная зависимость доли двухкоординационной меди f в CuO_x -слоях $YBa_2Cu_3O_{6.9}$.

сопровождается тем, что при переходе $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ заряд атомов меди в CuO_x -слоях уменьшается. По этой причине в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, аналогично тому, как это происходит при увеличении кислородного индекса x , ионы Ва могут сильнее притягиваться CuO_x -плоскостями, и, как следствие, параметр решетки c уменьшается, что проявляется в dilatометрических измерениях [13].

Таким образом, в интервале температур 500–600 К в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ происходит последовательность структурных фазовых переходов $OI \rightarrow OII \rightarrow (2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1 \rightarrow (2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_2$. В этой области температур устойчивыми являются фазы OII и $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})_1$, в которых происходит перенос заряда в проводящие плоскости, обуславливающий аномальное поведение физических свойств $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

1. L. T. Wille, A. Berera and D. de Fontaine, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1065 (1988).
2. S. Semenovskaya and A. G. Khachatryan, *Phys. Rev.* **B46**, 6511 (1992).
3. G. V. Uimin and J. Rossat-Mignod, *Physica* **C199**, 6251 (1992).
4. A. A. Aligia and J. Garces, *Phys. Rev.* **B49**, 524 (1994).
5. R. J. Cava, *Physica* **C195**, 419 (1990); R. J. Cava, *Science* **247**, 656 (1990).
6. B. W. Veal, A. P. Paulicas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, and J. W. Downey, *Phys. Rev.* **B42**, 6305 (1990).
7. J. Kircher, E. Brücher, E. Schönherr, R. K. Kremer, and M. Gardona, *Phys. Rev.* **B46**, 588 (1992).
8. W. W. Warren Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, B. Batlogg, and L. W. Rupp, *Phys. Rev.* **B39**, 831 (1989).
9. A. A. Aligia, J. Garces, and J. P. Abriata, *Physica* **C221**, 109 (1994).
10. M. A. Alario-Franco, C. Chailout, J. J. Capponi, J. Chenavas, and M. Marezio, *Physica* **C156**, 455 (1988).
11. A. A. Aligia, S. Koval, and R. Migoni, *Phys. Rev.* **B57**, 1241 (1998).
12. A. A. Mamalui, and K. V. Bednov, *Functional Materials* **3**, 198 (1996).
13. K. V. Bednov, A. A. Mamalui, N. B. Fatyanova, and I. N. Sablin, *Functional Materials* **7**, 256 (2000).
14. A. G. Khachatryan and G. A. Shatalov, *Acta Metallurgica* **23**, 1089 (1975).
15. A. A. Aligia, J. Garces, and Bonadeo, *Phys. Rev.* **B42**, 10226 (1990).
16. S. Semenovskaya and A. G. Khachatryan, *Phys. Rev.* **B54**, 7545 (1996).
17. S. Yang, H. Claus, B. V. Veal, R. Wheeler, A. P. Paulicas, and J. W. Downey, *Physica* **C193**, 243 (1992).
18. W. Swartz, O. Blaschko, G. Collin, and F. Marucco, *Phys. Rev.* **B48**, 6513 (1993).
19. Th. Zeiske, R. Sonntag, D. Hohlwein, N. H. Andersen, and T. Wolf, *Nature* **353**, 542 (1991).
20. Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела*, Мир, Москва (1975).

$2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ superstructures and charge transfer
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

A. A. Mamalui and I. N. Sablin

The anomalies of the kinetic and thermodynamic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \sim 0,9$) in the normal

state are interpreted as being responsible for by the oxygen ordering in the basal (001) CuO_x planes. A sequence of structural transitions is proposed, and the phases are analyzed by the method of static concentration waves. It is shown that the anomalous behavior of the electric resistance, and of the relative sample longating may be connected with the effect of charge transfer.