Физика низких температур, 1995, т. 21, № 8, с. 821–824 УДК 538.945

Об образовании двух сверхпроводящих фаз в иттрий-бариевых купратах при изменении кислородной нестехиометрии

А. П. Сайко, В. Е. Гусаков

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17
E-mail: ifttpanb%iftt.basnet.minsk.by@demos.su

Статья поступила в редакцию 15 марта 1995 г.

Показано, что существование двух сверхпроводящих фаз в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ является следствием доминирующих вкладов в БКШ-спаривание двух ветвей эффективной частоты колебаний апикальных атомов O(4) (при варьировании δ), образующих бистабильную подрешетку. С помощью теории протекания сделаны оценки концентрационных интервалов существования этих фаз.

Показано, що існування двох надпровідних фаз в сполуці $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ є наслідком домінуючого вкладу в БКШ-спарювання двох віток ефективної частоти коливань апікальних атомів O(4) (при варіюванні δ), які утворюють бістабільну підгратку. За допомогою теорії протікання зроблено оцінку концентраційних інтервалів існування цих фаз.

1. Критическая температура сверхпроводящего перехода T_c в ВТСП соединении $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ является сложной — ступенчатой — функцией концентрации кислорода (стехиометрического индекса $7-\delta$) [1]. На зависимости $T_c(\delta)$ наблюдается два плато — две сверхпроводящие фазы: $T_c \approx 91$ K для $\delta \approx 0{,}08$–$0{,}15$ и $T_c \approx 60$ K для $\delta \approx 0{,}35$–$0{,}55$. При $\delta > 0{,}55$ происходит структурный переход в тетрагональную фазу и сверхпроводимость исчезает. Структурные исследования [2] показали, что при $\delta = 0{,}5$ и выращивании кристалла в режиме медленного охлаждения формируется сверхструктура (орто-II фаза). Орто-II фаза характеризуется чередованием цепочек Cu–O–Cu и Cu–Cu в базисной плоскости и носит доменный характер с корреляционной длиной $18a$, $135b$, $6c$. Именно с формированием орто-II фазы обычно и связывают появление 60-градусного плато на зависимостях $T_c(\delta)$. Однако плато в области $\delta \approx 0{,}35$–$0{,}55$ наблюдается и при быстром охлаждении образца, когда трудно ожидать формирования сверхструктуры в большом объеме [3]. Существуют и другие подходы, на качественном уровне рассматривающие немонотонный характер изменения $T_c(\delta)$ (см., например, [4]); однако нельзя считать выясненными не только причины образования двух сверхпроводящих фаз, их вполне определенную протяженность на оси δ, но и происхождение резкого скачка критической температуры — $|\Delta T_c| \approx 30$ K — в области изменения концентраций $0{,}1 < \delta < 0{,}2$.

2. В данной работе показано, что ступенчатая зависимость $T_c(\delta)$ может быть получена в явном виде в рамках ранее сформулированной модели [5]. Прежде чем перейти к анализу задачи, отметим важные для дальнейшего рассмотрения экспериментальные данные [1,6], указывающие на тесную связь в поведении апикального атома кислорода O(4) и критической температуры T_c в зависимости от концентрации кислорода: расстояние между атомами Cu(2) и O(4), а также частота A_g-моды колебаний апикального атома кислорода как функции δ изменяются практически по такому же закону, что и $T_c(\delta)$. Учитывая исключительно важную роль апикальных атомов O(4) в механизме электронного спаривания [5,7,8], свое рассмотрение мы основываем на следующих положениях, получивших экспериментальное подтверждение: а) потенциальная энергия апикальных атомов O(4) в иттрий-бариевых купратах имеет два неэквивалентных минимума, расположенных вдоль кристаллографической оси с [9,10] (что позволяет говорить о бистабильности кислородной подрешетки); б) положение глобального минимума потенциала относительно плоскости CuO_2 зависит от стехиометрического индекса $7-\delta$ (см. рис. 1); в) «работает» механизм БКШ-спаривания. Отметим, что данные модельные представления позволили нам [5,11–14] объяснить не только высокие T_c, но и гистерезисное поведение теплоемкости, теплопроводности и скорости распространения

© А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, 1995

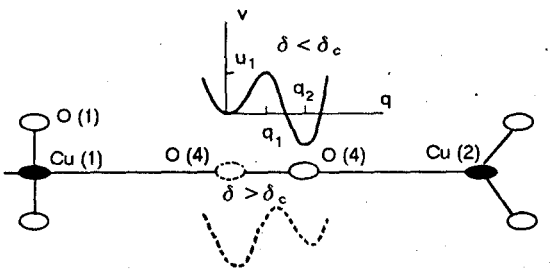

Рис. 1. Фрагмент соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, включающий сверхпроводящую плоскость CuO_2, апикальный атом кислорода O(4) в бистабильном потенциале (при $\delta = 0$ и $\delta > \delta_c$) и цепочку Cu(1)–O(1).

ультразвуковой волны, наблюдаемое экспериментально в соединениях $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ в диапазоне температур 60–270 K.

3. Для обсуждения зависимости критической температуры от содержания кислорода воспользуемся известной формулой Кресина [15]:

$$k_B T_c = 0{,}25\Omega\left[\exp(2/\lambda) - 1\right]^{-1/2}. \qquad (1)$$

Здесь Ω имеет смысл эффективной частоты кислородной подрешетки атомов O(4); $\lambda = \eta/m\Omega^2$ — эффективная константа взаимодействия подрешетки с электронной подсистемой; η — параметр Хопфильда; m — масса атома кислорода. В работе [5] нами показано, что частота Ω обладает бистабильным поведением в зависимости от температуры и может быть записана в виде

$$\Omega^2 = \frac{1}{m}\left[\alpha + f - 2\beta\langle q\rangle + 3\gamma(\sigma + \langle q\rangle^2)\right], \qquad (2)$$

где $\alpha, \beta, \gamma > 0$ — параметры двухминимумного потенциала $V(q)$ атомов O(4): $V(q) = \alpha q^2/2 - \beta q^3/3 + \gamma q^4/4$; f — сила связи между атомами в кислородной подрешетке. Среднестатистическое значение $\langle q\rangle$ коллективной степени свободы подрешетки и дисперсия $\sigma = \langle(q - \langle q\rangle)^2\rangle$ определяются из системы уравнений [5]

$$\sigma = \left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)\operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\Omega}{2k_BT}\right), \qquad (3)$$

$$(\beta - 3\gamma\langle q\rangle)\,\sigma = \alpha\langle q\rangle - \beta\langle q\rangle^2 + \gamma\langle q\rangle^3, \qquad (4)$$

$\langle\ldots\rangle$ означает квантовостатистическое усреднение по состояниям кислородной подрешетки.

Так как $\Omega = \Omega(T)$ (и соответственно $\lambda = \lambda(T)$), то, пользуясь соотношением (1), формально можно построить зависимость $T_c(T)$ (рис. 2). Реализующиеся в эксперименте значения критической температуры будут определяться как точки пересечения кривой $T_c(T)$ и прямой T. Видно, что в определенном диапазоне изменения параметров бистабильного потенциала может произойти резкое падение критической температуры сверхпроводящего перехода: $\Delta T_c = T_c^0 - T_c^t \sim 30$ K (рис. 2), соответствующее переходу кислородной подрешетки с низкочастотной ветви бистабильной частоты на высокочастотную [5].

4. Рассмотрим предпосылки для реализации зависимости критической температуры от концентрации кислорода. Удаление атомов кислорода из позиции O(1) (увеличение δ) приводит к изменению координационного числа атома меди Cu(1) ($N_{Cu(1)} = 4$ для $\delta = 0$), и, как следствие, к изменению характера связи атомов Cu(1) и O(4) [16], а соответственно и рельефа двухъямного потенциала, в котором движутся апикальные атомы O(4). Существенное изменение рельефа потенциала во всем объеме кристалла произойдет тогда, когда относительная концентрация x атомов меди Cu(1) с координационным числом $N_{Cu(1)} < 4$ станет равной или больше некоторой пороговой x_c, определяемой (при случайном распределении вакансий по цепочкам Cu(1)–O(1)) теорией протекания [17]. Величина порога протекания x_c зависит от геометрии задачи и определяется как нижняя граница относительной концентрации x атомов Cu(1) с координационным числом $N_{Cu(1)} < 4$, для которых вероятность $P^{(b)}(x)$ формирования в кристалле непрерывной подрешетки атомов O(4) (связанных с этими атомами меди) отлична от нуля. Так как в иттрий-бариевых купратах атом Cu(1) расположен на связи, соединяющей ближайшие атомы O(4), то

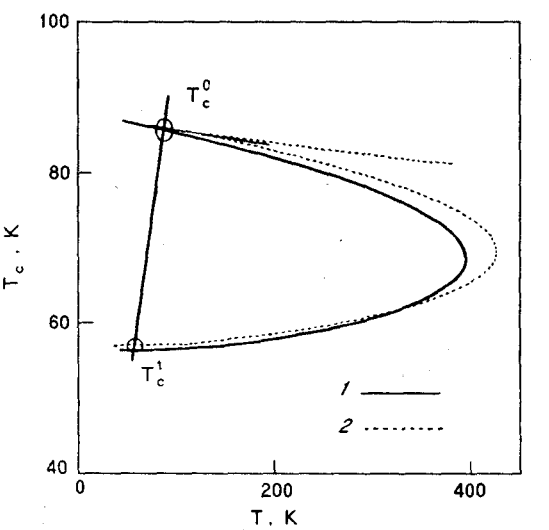

Рис. 2. Зависимости $T_c(T)$ в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для двух видов бистабильного потенциала кислородной подрешетки O(4): $q_1^0 = 0{,}0649$ Å; $q_2^0 = 0{,}13$ Å; $u_1^0 = 0{,}051$ эВ ($\delta = 0$) (*1*); $q_1^t = 0{,}0692$ Å: $q_2^t = 0{,}136$ Å; $u_1^t = 0{,}055$ эВ ($\delta > \delta_c$) (*2*).

геометрия соответствует задаче связей на кубической решетке O(4), и поэтому, согласно [17], $x_c = 0{,}25$. Вблизи порога протекания $P^{(b)}(x) \propto (x - x_c)^{\beta}$, где $\beta \approx 0{,}4$ — критический индекс. Таким образом, при $\delta = 0$ критическая температура сверхпроводящего перехода определяется бистабильной подрешеткой апикальных атомов O(4) с параметрами потенциала (q_1^0, q_2^0, u_1^0), для $\delta > 0$ и $x \geq x_c$ начинает доминировать подрешетка апикальных атомов, двигающихся в трансформированном потенциале (q_1^t, q_2^t, u_1^t) (см. рис. 1, 2). Следовательно, критическая температура сверхпроводящего перехода может быть вычислена как математическое ожидание критической температуры, реализующейся в кристалле с подрешеткой атомов O(4) и соответствующим потенциалом (q_1^0, q_2^0, u_1^0) или подрешеткой O(4) с потенциалом (q_1^t, q_2^t, u_1^t):

$$T_c \approx \left\{T_c^0\left[1 - P^{(b)}(x)\right] + T_c^t P^{(b)}(x)\right\} P^{(b)}(x_4), \qquad (5)$$

где $T_c^{0,t}$ — критическая температура сверхпроводящего перехода в кристалле с бистабильной подрешеткой O(4) и потенциалом $(q_1^{0,t}, q_2^{0,t}, u_1^{0,t})$, $P^{(b)}(x_4)$ определяет вероятность существования в кристалле непрерывной подрешетки атомов O(4), связанных с атомом меди Cu(1) с координационным числом $N_{Cu(1)} = 4$. При случайном распределении вакансий атомов кислорода по цепочкам Cu(1)–O(1) относительные концентрации атомов меди с координационными числами $N_{Cu(1)} = 4$, $N_{Cu(1)} = 3$, $N_{Cu(1)} = 2$ могут быть легко вычислены и равны $x_4 = (1 - \delta)^2$, $x_3 = 2\delta(1 - \delta)$, $x_2 = \delta^2$ соответственно, $x = x_2 + x_3$, откуда, в частности, следует, что $\delta_c = 1 - \sqrt{1 - x_c} \approx 0{,}13$.

5. Для анализа зависимости $T_c(\delta)$ по формулам (1)–(5) параметры бистабильного потенциала и характер их изменения при варьировании δ определялись нами на основании следующих экспериментальных данных. Анализ радиальной функции распределения показал [9], что расстояние q_2^0 между минимумами лежит в интервале 0,1–0,13 Å и они разделены барьером в точке $q_1^0 \approx q_2^0/2$ (см. рис. 1). Высота барьера u_1^0 выбиралась таким образом, чтобы описать наблюдаемую в комбинационных спектрах A_g-моду апикального атома кислорода с частотой $\nu \approx 500$ см$^{-1}$. Поскольку с увеличением δ и/или температуры расстояние Cu(1)–O(4) уменьшается [1,3], очевидно, что глобальный минимум двухъямного потенциала при $\delta = 0$ должен

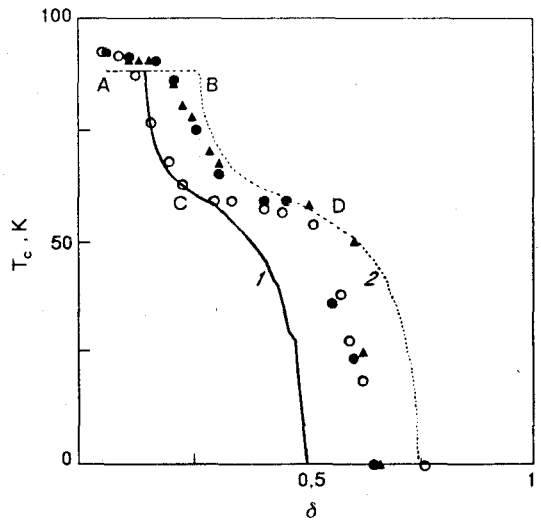

Рис. 3. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Расчет для неупорядоченного (*1*) и полностью упорядоченного (*2*) распределения вакансий атомов кислорода в базисной плоскости; ▲, ●; ○ экспериментальные результаты [1,3,18].

быть расположен ближе к плоскости CuO_2. Изменение параметров потенциала при увеличении δ от нуля до 0,6 выбирались так, чтобы правильно отразить наблюдаемое в эксперименте уменьшение частоты A_g-моды ($\Delta\nu \sim 15$ см$^{-1}$ [8]) и сокращение расстояния Cu(1)–O(4) ($\Delta d \sim 0{,}06$ Å [1]). Полученные значения параметров приведены в подписи к рис. 2.

На рис. 3 приведены зависимости критической температуры $T_c(\delta)$, рассчитанные на основании выражений (1)–(5), и экспериментальные данные для керамических [1,3] и кристаллических [18] образцов. Мы рассмотрели два предельных случая. Кривая *1* соответствует случайному распределению вакансий по цепочкам Cu(1)–O(1); при расчете кривой *2* предполагалось, что вакансии атомов кислорода перераспределяются так, что структура с $N_{Cu(1)} = 3$ не реализуется ($x_3 = 0$), а возможны лишь структуры с $N_{Cu(1)} = 4$ и $N_{Cu(1)} = 2$, свойственные орто- и тетра-фазам соответственно.

Таким образом, результаты, представленные на рис. 3, получают следующую интерпретацию. Для значений δ в интервале $0 \leq \delta < 0{,}13$ апикальные атомы с большей вероятностью находятся в глобальном минимуме потенциала, расположенном ближе к проводящим плоскостям CuO_2 (т.е. реализуется нижняя ветвь бистабильной частоты Ω [5] и соответственно верхняя ветвь функции $T_c(T)$), и множество точек пересечения кривых $T_c(T)$ с прямой T в этом интервале δ образуют плато AB на

зависимости $T_c(\delta)$ — 90-градусную сверхпроводящую фазу.

В области концентраций $0{,}2 < \delta < 0{,}5$ сверхпроводящие свойства кристалла определяются бистабильной подрешеткой апикальных атомов O(4), для которых глобальный минимум потенциала расположен ближе к атому Cu(1) (рис. 1). В этом случае функции $T_c(T)$ становятся однозначными (см. рис. 2). Из сопоставления поведения экспериментальных зависимостей $T_c(\delta)$ с теоретически рассчитанными следует, что наблюдаемое в эксперименте плато *CD* (60-градусная фаза) обусловлено перераспределением вакансий кислорода в базисной плоскости и связано с термодинамической неустойчивостью структуры с координационным числом $N_{Cu(1)} = 3$. Действительно, в области концентраций $0{,}2 < \delta < 0{,}5$ экспериментальные точки с теоретической кривой *1* смещаются на кривую *2*, рассчитанную при отсутствии структуры с $N_{Cu(1)} = 3$. При выращивании образца с увеличением скорости охлаждения зависимость $T_c(\delta)$ должна смещаться к теоретической кривой *1*, описывающей случайное распределение вакансий, что согласуется с экспериментальными результатами [1,3] (скорость охлаждения в [3] была выше, чем в [1]). Обратим внимание, что экспериментальные точки для кристаллических образцов лежат ближе к теоретической кривой *1*. Это обусловлено тем, что для кристаллических образцов при низкой концентрации вакансий кислорода мала вероятность их перераспределения (велика длина диффузионного пути).

Дальнейшее увеличение концентрации вакансий кислорода при $\delta > 0{,}5$ приводит к тому, что в кристалле практически все атомы Cu(1) имеют координационное число $N_{Cu(1)} < 4$, т.е. $P^{(b)}(x_4) \to 0$, и кристалл переходит в тетрагональную фазу, в которой отсутствует сверхпроводимость.

6. Таким образом, образование двух сверхпроводящих фаз (плато *AB* и *CD* на графике $T_c(\delta)$) связано с реализацией двух возможных состояний бистабильной кислородной подрешетки, состоящей из апикальных атомов O(4); плато *AB* формируется, когда колебания атомов подрешетки с наибольшей вероятностью совершаются в более близком к плоскости CuO_2 глобальном минимуме, плато *CD* образуется, когда из-за термодинамической неустойчивости структуры с координационным числом $N_{Cu(1)} = 3$ происходит перераспределение вакансий атомов кислорода в базисной плоскости и начинает доминировать подрешетка с глобальным минимумом, расположенным дальше от плоскости CuO_2. При этом граничные значения интервалов концентрации кислорода, для которых наблюдаются 90- и 60-градусные сверхпроводящие фазы, определяются порогом протекания для задачи связей в кубической решетке.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

1. R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlog, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, and L. W. Rupp, *Physica* **C165**, 419 (1990).
2. J. Grybos, D. Hohlwein, Th. Zeiske, R. Sonntag, F. Kubanek, K. Eichhorn, and Th. Wolf, *Physica* **C220**, 138 (1994).
3. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulicas, L. J. Nowicki, G. W. Grabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).
4. H. A. Blackstead and J. D. Dow, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 262 (1994).
5. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 425 (1992).
6. А. Ф. Гончаров, В. Н. Денисов, И. П. Зибров, Б. Н. Маврин, В. Б. Подобедов, А. Я. Шапиро, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **48**, 453 (1988).
7. S. D. Conradson and I. D. Raistrick, *Science* **243**, 1340 (1989).
8. G. Ruani, C. Taliani, M. Muccini, K. Conder, E. Kaldis, H. Keller, D. Zech, and K. A. Muller, *Physica* **C226**, 101 (1994).
9. J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, I. Batistic, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1675 (1990).
10. M. Zoli, *Physica* **C229**, 99 (1994).
11. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 108 (1993).
12. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, *ФНТ* **19**, 1367 (1993).
13. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, *ФНТ* **20**, 918 (1994).
14. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, *ФНТ* **20**, 1191 (1994).
15. V. Z. Kresin, *Phys. Lett.* **A122**, 434 (1987).
16. V. E. Gusakov, In: *Abstracts of 4th Int. Conf. Materials and Mechanisms of Superconductivity HTSC.* Grenoble, 140 (1994).
17. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
18. И. В. Александров, А. Б. Быков, И. П. Зибров, И. Н. Макаренко, О. К. Мельников, В. Н. Молчанов, Л. А. Мурадян, Д. В. Никифоров, Л. Е. Свистов, В. И. Симонов, С. М. Чигишов, А. Я. Шапиро, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **48**, 449 (1988).

On formation of two superconducting phases with varying oxygen nonstoichiometry in Y–Ba cuprates

A. P. Saiko and V. E. Gusakov

The existence of two superconducting phases in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is shown to be due to the alternating (on variation in δ) dominant contribution to the BCS pairing from two branches of the effective oscillation frequency of apical atoms O(4) that form a bistable sublattice. Concentration ranges of the existence of the above phases are estimated by using the percolation theory.