

МЕХАНИЗМ ПОДАВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЕ $YBa_2Cu_3O_{7-y}$

Ю.М.Гуфан¹⁾

*Ростовский государственный университет
344104 Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 3 марта 1995 г.

Предложено феноменологическое описание, связывающее воедино относительную величину параметров элементарной ячейки, их ориентацию относительно направления утрусения ячейки прафазы, подавление сверхпроводимости в тетрагональной фазе и симметрию сверхпроводящего состояния твердых растворов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.

Цель данной работы показать, что ряд разрозненных фактов, накопленных при изучении свойств твердых растворов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, находит объяснение в рамках единого феноменологического подхода, основанного на следующих трех общепризнанных фактах: 1) структура $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ может рассматриваться как производная от перовскитоподобной прафазы с симметрией O_h^1 и параметром элементарной ячейки $d_c \sim c/3, \sim a, \sim b$ [1]. Здесь a, b, c – параметры элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Структуру прафазы можно получить за счет разупорядочения ионов Y^{3+} и Ba^{2+} в структуре $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ [1] и малых смещений всех атомов, приводящих структуру к кубической; 2) реальная структура $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ может быть получена из структуры прафазы понижением ее симметрии, описываемом двумя независимыми параметрами порядка (ПП): $\vec{\mu}\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_6\}$ и $e\{e_1, e_2\}$. По физическому смыслу μ_1 – линейные комбинации вероятностей заполнения правильной системы точек $1(b)$ в O_h^1 атомами Y или Ba характеризующие звездой вектора $K^{(1)} = 1/3b_1$, где b_1 – вектор обратной решетки O_h^1 [2]. Компоненты e описывают продольную деформацию кубической ячейки прафазы: $e_1 \sim 2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy}$, $e_2 \sim \sqrt{3}(u_{xx} - u_{yy})$, где u_{ik} – компоненты тензора деформации; 3) спаривание носителей заряда в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ происходит в состояние с моментом пар, равным 2 (d -спаривание) [3]. Этот момент даже в прафазе должен быть частично заморожен кубическим кристаллическим полем, и ПП, описывающий сверхпроводящее (ВТСП) состояние, может оказаться четырех- или шестикомпонентным. Предположим, что ВТСП состояние $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ описывается четырехкомпонентным ПП $\vec{\eta}\{\eta_1, \eta_2, \eta_2^*, \eta_1^*\}$ [3].

В предлагаемом ниже описании свойств $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ основную роль играют симметричные особенности взаимодействий между ПП. Влияние каждого ПП на свойства $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ будем описывать в рамках теории фазовых переходов Ландау. Для качественного описания эксперимента достаточно предположить, что взаимодействия между ПП настолько малы, что можно построить теорию возмущений, основанную на следующей иерархии взаимодействий. Ответственная за упорядочение ионов Y и Ba энергия намного превышает энергию, ответственную за сегнетоэластический переход, а она, в свою очередь, много больше энергии, ответственной за ВТСП состояние. Эта

¹⁾e-mail: gufan@riphys.mnd.su

четвертая гипотеза нужна только для упрощения приводимых результатов вычислений. Она позволяет опускать в ответах теории слабое обратное влияние ВТСП состояния, описываемого $\vec{\eta}$, на эластическую подсистему, описываемую e , а также влияние деформаций $\{e_1 e_2\}$ на равновесное упорядочение, Y и V_a , описываемое $\mu_1^{(0)}$.

2. Потенциал Ландау, обсуждаемой модели можно записать как сумму пяти слагаемых:

$$\Phi = \Phi_{\text{ord}} + \Phi_{\text{int}}^{(1)} + \Phi_{el} + \Phi_{\text{int}}^{(2)} + \Phi_S. \quad (1)$$

Из результатов анализа Φ_{ord} важно только то, что это слагаемое допускает упорядочения, описываемые

$$1) \bar{\mu}_1^{(0)} \{ \mu_1 = \mu_2, \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6 = 0 \} \text{ и } 2) \bar{\mu}_2^{(0)} \{ \mu_1 \neq \mu_2, \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6 = 0 \},$$

соответствующие утроению периода ячейки прафазы вдоль оси z (оси четвертого порядка $C_4 O_h^1$). В фазе, в которой $\mu_1 = \mu_2$, упорядочение строгое и соответствует составу $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, если $\mu_1 \neq \mu_2$, стехиометрический состав $Y(B_{1-x}Y_x)_2Cu_3O_{7-y}$ [2]. Оба состояния могут граничить по линии переходов второго рода между собой, но переход из них в прафазу возможен только как переход первого рода, за исключением критической точки.

В потенциале Ландау, описывающем взаимодействие упорядочения и упругой подсистемы, достаточно учесть только слагаемое самой низкой степени по e_1 и μ_k :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{int}}^{(1)} = & \alpha_1 \{ e_1 [2(\mu_1^2 + \mu_2^2) - \mu_3^2 - \mu_4^2 - \mu_5^2 - \mu_6^2] - \sqrt{3} e_2 (\mu_3^2 + \mu_4^2 - \mu_5^2 - \mu_6^2) \} \times \\ & \times \alpha_2 \{ (e_1^2 - e_2^2)(\mu_1^2 + \mu_2^2) + (\mu_3^2 + \mu_4^2)(-e_1^2 + e_2^2 + 2\sqrt{3}e_1e_2) + (\mu_5^2 + \mu_6^2)(-e_1^2 + e_2^2 - 2\sqrt{3}e_1e_2) \}. \end{aligned} \quad (2)$$

Часть потенциала (1), ответственная за сегнетоэластический переход, является функцией двух инвариантов: $I_1 = e_1^2 + e_2^2$ и $I_2 = e_1^3 - 3e_1e_2^2$:

$$\Phi_{el}(e_1, e_2) = E_{el}(I_1, I_2) = a_1 I_1 + P_{el}(I_1, I_2). \quad (3)$$

Если собственно сегнетоэластический переход отсутствует, то при записи F_{el} (3) можно пренебречь P_{el} . Тогда взаимодействие между упорядочением и упругой деформацией кристалла (2) описывает несобственную деформацию элементарной ячейки прафазы, делающую ячейку тетрагональной в соответствии с симметрией, определяемой упорядочением $\bar{\mu}_1^0$. Сам сегнетоэластический ПП e , согласно виду I_1 и I_2 , может индуцировать три разные фазы, отличающиеся продольной деформацией элементарной ячейки прафазы. В фазах $e_1^{(0)}$ и $e_2^{(0)}$ $e_2 = 0$, а $e_1 > 0$ или < 0 . Эти два тетрагональных искажения ячейки прафазы отличаются знаком тетрагональности. Для $e_1^{(0)}$ $c_T > a_T = b_T$, а в случае реализации $e_2^{(0)}$ $c_T < a_T = b_T$, где c_T – размер ячейки прафазы вдоль оси четвертого порядка, направление которой обозначим n . Ориентацию n относительно направления мультипликации ячейки прафазы z определяет взаимодействие α_1 (2). Пусть $\alpha_1 < 0$, тогда $e_1 > 0$ энергетически выгодна ориентация n вдоль направления мультипликации ячейки прафазы. Если же кристалл переходит в сегнетоэластическую фазу, характеризуемую сплюснутой ячейкой, то выигрыш в энергии обеспечивает ориентация $n \perp z$. Конечно, в этом случае за счет взаимодействия, вводимого α_2 (2), ячейка становится орторомбической,

так как $\mu_1 \neq 0$, $\mu_2 \neq 0$, $e_1 \neq 0$, $e_1 \perp n$ приводят к $e_2 \neq 0$. Удобнее всего это увидеть, если переписать (2) в более удобной для такой ориентации n системе координат, повернутой на $2\pi/3$ в пространстве эластического ПП $\{e_1 e_2\}$. Новые координаты в реальном пространстве соответствуют повороту выделенной оси n на $\pi/2$: $e_1^* \sim (2u_{yy} - u_{zz} - u_{xx})$ и $e_2^* \sim \sqrt{3}(u_{zz} - u_{xx})$:

$$\begin{aligned} \Phi_{int}^1 = & -\alpha_1 \{e_1^* [2(\mu_3^2 + \mu_4^2) - \mu_5^2 - \mu_6^2 - \mu_1^2 - \mu_2^2] + \\ & + e_2^* \sqrt{3}(\mu_5^2 + \mu_6^2 - \mu_1^2 - \mu_2^2)\} + \\ & + \alpha_2 \{(e_1^{*2} - e_2^{*2})(\mu_1^2 + \mu_2^2) + (\mu_3^2 + \mu_4^2)[-e_1^{*2} + e_2^{*2} + 2\sqrt{3}e_1^* e_2^*] + \\ & + (\mu_5^2 + \mu_6^2)[-e_1^{*2} + e_2^{*2} - 2\sqrt{3}e_1^* e_2^*]\}. \end{aligned} \quad (2')$$

Основное состояние в фазе $n \perp z$ по-прежнему соответствует одному из состояний, характеризуемых $\mu_1 \neq 0$, $\mu_2 \neq 0$, $\mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6 = 0$, и, как видно из (2'), $e_1^* \neq 0$ и $e_2^* \neq 0$, и за счет $\alpha_2 e_2 \neq \pm\sqrt{3}e_1$, то есть переход от $e_1 > 0$ к $e_1 < 0$ при наличии $\vec{\mu}$ приводит к фазе орторомбической симметрии. В твердых растворах $(Y_{1-x}Ln_x)(Ba_{1-x}Me_x)_2Cu_3O_{7-y}$ фазе $n \parallel z$ соответствует тетрагональная фаза Т, а $n \perp z$ соответствует орторомбическая фаза Т, а $n \perp z$ соответствует орторомбическая фаза P1 [1]. Здесь Ln - лантанид, а Me - двух- или трехвалентный металл, замещающий барий.

Согласно (3), между сегнетоэластическими фазами e_1^0 и e_2^0 на фазовой диаграмме располагается фаза e_3^0 , в которой сегнетоэластическая деформация сама делает кубическую ячейку прафазы орторомбической ($e_1^0 \neq 0$ и $e_2^0 \neq 0$). Ориентация наибольшего параметра ячейки собственно сегнетоэластической орторомбической фазы (n^1) относительно z изменяется в соответствии с (2'), переходя от $n^1 \parallel z$ к $n^1 \perp z$. За счет энергетического выбора сегнетоэластического домена прафазы такая переориентация может протекать без образования фазы моноклинной симметрии через смесь фаз. Промежуточная орторомбическая фаза (P2) наблюдается на всех фазовых диаграммах твердых растворов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ [1, 5, 6].

3. Сверхпроводящее состояние прафазы описывается четырехкомпонентным ПП $\vec{\eta}(\eta_1; \eta_2; \eta_2^*; \eta_1^*)$, мнимая и действительная компоненты которого образуют базис для представления E_g группы O_h^1 [4]. Потенциал Φ_S в этом случае зависит от трех инвариантов, $i_1 = |\eta_1|^2 + |\eta_2|^2$, $i_2 = |\eta_1|^2 \cdot |\eta_2|^2$, $i_3 = (|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)^3 - 3(|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)(\eta_1 \eta_2^* + \eta_2 \eta_1^*)^2$:

$$\Phi_S(\vec{\eta}) = F_S(i_1, i_2, i_3) \equiv a_1 i_1 + a_2 i_1^2 + b_1 i_2 + b_2 i_2^2 + c_1 i_3 + c_2 i_3^2 + P_S(i_1, i_2, i_3). \quad (4)$$

Потенциал (4) допускает существование семи сверхпроводящих фаз разной симметрии, в три из которых возможен переход второго рода [4]. При этом фаза 1) $\{\eta_1; +i\eta_1; -i\eta_1^*; \eta_1^*\}$ совместима с кубической кристаллической симметрией прафазы. Фазы 2) $\{0; \eta_2; \eta_2^*; 0\}$ и 3) $\{\eta_1, 0; 0, \eta_1^*\}$ совместимы с тетрагональной симметрией. Температура перехода определяется условием $a_1 = 0$, а выбор фаз - знаками b_1 и c_1 . Сечение фазовой диаграммы в пространстве a_1, b_1 и c_1 плоскостью $a_1 = \text{const} < 0$ приведено на рис.1. Заметим, что значительная площадь на этом сечении занята фазой 4) $\{\eta_1, \eta_1 \exp i\varphi, \eta_1^* \exp(-i\varphi), \eta_1^*\}$, совместимой только с орторомбической симметрией, так же как и фаза с самой низкой симметрией ВТСП состояния 7) $\{\eta_1, \eta_2, \eta_2^* \eta_1^*\}$. Симметрией запрещена линия переходов второго рода из нормального состояния (N) в фазы 4), 7) и в антиизоструктурные фазы 5), 6), характеризуемые $\eta_1 = \xi_1 \exp i\Omega$,

$\eta_2 = -i\xi_2 \exp i\Omega$. Фазы 5) и 6) совместимы только с тетрагональной кристаллической структурой (фаза 5) соответствует $\xi_1 > \xi_2$, 6) $\xi_1 < \xi_2$. Существенно, что переход между фазой 1) и любой другой ВТСП фазой всегда первого рода.

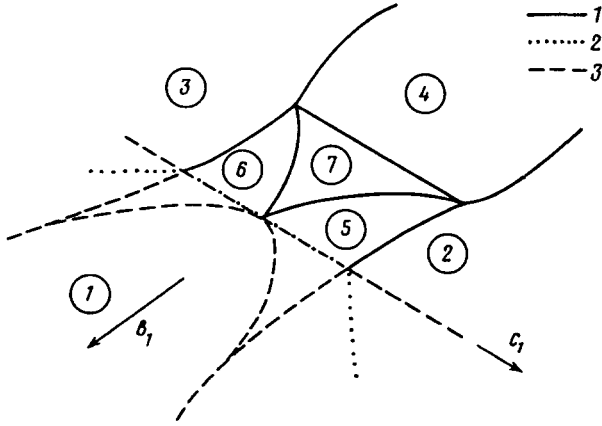


Рис.1. Расположение ВТСП состояний прафазы, индуцированных $\vec{\eta}$ на плоскости b_1c_1 при $a_1 = \text{const} < 0$ согласно $\Phi_s(\vec{\eta}) - P_s$ (4). Номера фаз обведены кружком. Сплошная кривая - линии переходов второго рода, точечная кривая - линии равновесия, а штриховая кривая - границы лабильности фаз разной симметрии

Влияние эластического ПП на ВТСП состояние в первом приближении описывается тремя независимыми инвариантами в $\Phi_{int}^{(2)} = \delta_1 j_1 + \delta_2 j_2 + \delta_3 j_3$, где

$$j_1 = e_1(|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2) - e_2(\eta_1\eta_2^* + \eta_2\eta_1^*),$$

$$j_2 = (|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)(e_1^2 - e_2^2) + 2(\eta_1\eta_2^* + \eta_2\eta_1^*)e_1e_2, \quad (5)$$

$$j_3 = e_1[(|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)^2 - (\eta_1\eta_2^* + \eta_2\eta_1^*)^2] + 2e_2(|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)(\eta_1\eta_2^* + \eta_2\eta_1^*).$$

Пусть в прафазе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ $b_1 \gg 0$ и реализуется ВТСП фаза 1). Анизотропия оператора щели в фазе 1) вблизи T_c : $\Delta \exp i\Omega = \eta[1/\sqrt{3}(2k_x^2 - k_x^2 - k_y^2) + i(k_x^2 - k_y^2)]$. В соответствии с тетрагональной симметрией реальной структуры фаза 1) описывается как анизотропное $S(2z^2 - x^2 - y^2) + id(x^2 - y^2)$ состояние. Заметим, что в тетрагональной структуре такое состояние может образоваться за счет не менее чем двух переходов второго рода [7]. При орторомбической симметрии кристалла состояние 1) просто анизотропное S -состояние, и оно вполне может возникнуть путем одного перехода второго рода. Взаимодействия между сегнетоэластическим ПП и $\vec{\eta}$ не расщепляют переход из N в фазу 1, но перенормируют температуру перехода в соответствии с заменой равенства.

$$a_1 = 0 \text{ на } a_1 = -e_1\delta_1(1 - \cos^2 \varphi e_2^2/e_1^2)^{1/2}, \quad (6)$$

где $\varphi = \Omega_1 - \Omega_2$ - разность фаз между η_1 и η_2 .

Таким образом, при $\delta_1 > 0$ в тетрагональной фазе при $c/3 > a = b$ переход в сверхпроводящее состояние может быть полностью подавлен, кроме того, в тетрагональной структуре $e_2 = 0$ и $\cos \varphi = 0$. В орторомбической фазе при $c/3 > b > a$ температура перехода по мере изменения разности $b - a$ и $c - b$ начинает отрываться от нуля за счет $e_1 \sim 0$, $e_2 \neq 0$, причем $\varphi_3 \neq \pi/2$ за счет взаимодействия вводимого δ_3 . Состояние ВТСП 1) в орторомбической фазе приобретает симметрию состояния 4) так как $\varphi \neq \pi/2$. Однако это происходит за счет слабых взаимодействий четвертой степени по компонентам $\vec{\eta}$. Фазы

1) и 4) различаются и в орторомбической фазе – между ними проходит линия изоструктурных фазовых переходов. Основное же влияние на T_c производит смена знака e_1 в (6) за счет сегнетоэластических фазовых переходов, описываемых (3). Для наглядности сравнения с экспериментом приведен рис.2, на котором изображена типичная экспериментальная зависимость T_c от соотношения a , b и $c/3$ в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.

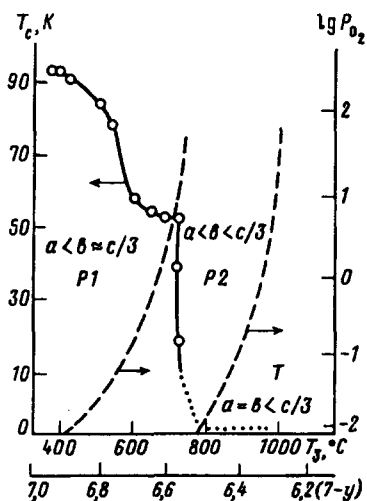


Рис.2

Рис.2. Типичная зависимость температуры перехода в ВТСП состояние $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ от соотношения между параметрами его элементарной ячейки a , b и c , скомпелированная из результатов, приведенных в [1,5,6]; T_3 – температура отжига образцов, штриховая линия – граница фаз; пунктир – количественные данные отсутствуют

Рис.3. Зависимость параметров элементарной ячейки a , b и $c/3$ и T_c для $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-y}$ согласно [9]

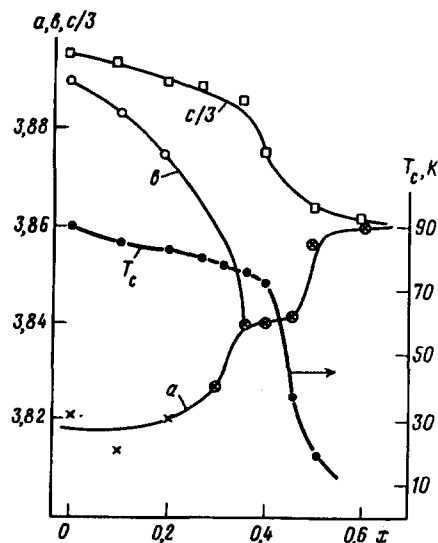


Рис.3

Есть и прямое взаимодействие $\vec{\eta}$ и $\vec{\mu}$. В фазах, характеризуемых $\mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6 = 0$, прямое взаимодействие принимает вид

$$\Phi_{int}^{(3)} = g(|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)(\mu_1^2 + \mu_2^2). \quad (7)$$

Оно может оказаться существенным в твердых растворах замещения Ba на лантанид, поскольку в упорядоченной фазе $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-y}$ зачастую деформация ячейки псевдофазы мала. С точки зрения феноменологии, $|\delta_1 e_1|$ имеет тот же порядок величины, что и $g(\mu_1^2 + \mu_2^2)$. Прямое взаимодействие анизотропного сверхпроводящего состояния с упорядочением ионов Ba и La тоже снижает температуру перехода в ВТСП состояние согласно

$$a_1 = -g(\mu_1^2 + \mu_2^2)[(1 + \delta_1 e_1 / g(\mu_1^2 + \mu_2^2))^2 - \delta_1^2 \cos^2 \varphi e_2^2 / (g^2(\mu_1^2 + \mu_2^2)^2)]^{1/2}. \quad (8)$$

При $e_2 = 0$ и $e_1 < 0$ влияние взаимодействия (7) ослаблено в соответствии с (8). Пример подавления ВТСП состояния за счет прямого взаимодействия между сверхструктурой и $\vec{\eta}$ приведен на рис.3, построенном по данным [9].

В заключение сделаем два поясняющих замечания.

1. Принятая выше гипотеза о возможности разупорядочения разнозарядных ионов [1] Y^{3+} и Ba^{2+} перестает казаться неправдоподобной, если вспомнить, что такое разупорядочение ионов S^{2-} и I^{-} выше 519 К наблюдается в Ag_3SI : ионов Al^{3+} и Si^{4+} выше 523 К в $Na_{1-x}K_xAlSi_3O_8$ и т.д. След от разупорядочения Y^{3+} и Ba^{2+} существует и непосредственно в виде фаз типа $Y(Ba_{1-x}Y_x)_2Cu_3O_{7-y}$ в системе твердых растворов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ [1].

2. Общепринятое [1,4] представление о перовскитоподобной прафазе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ критикуется в [7]. Отличия, следующие из выбора кубической прафазы [7], несущественны для целей данной работы. Эти отличия проявляются в характере диффузии кислорода, каналирования тяжелых ионов, существовании упорядоченного "предельного" состава $Y(Ba_{1/2}Y_{1/2})_2Cu_3O_7$ [1, 7] и т.д.

-
1. Г.П.Швейкин, В.А.Губанов, А.А.Фотиев и др., *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, М.: Наука, 1990.
 2. Ю.М.Гуфан, *Структурные фазовые переходы*, М.: Наука, 1982.
 3. Q.P.Li and R.Joynt, *Phys. Rev. B* **47**(1), 509 (1993).
 4. Г.Е.Воловик, Л.П.Горьков, *ЖЭТФ* **88**(4), 1412 (1985).
 5. О.В.Франк-Каменецкая, Т.Н.Каминская, А.В.Нардов и др., *Высокотемпературная сверхпроводимость*, Л. Машиностроение, 1990 г., с.190.
 6. С.К.Филатов, В.В.Семян, В.Б.Трофимов и др., Там же, с. 266.
 7. А.Я.Айзенберг, Ю.М.Гуфан, *ФТТ* **36**(6), 1636 (1994).
 8. Ю.М.Гуфан, И.Н.Мощенко, И.Т.Окрошвили и др., *Кристаллография* **39**(6), 1 (1994).
 9. R.Liang, Y.I.Guna, Y.Takayagi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**(7), L1150 (1987).