

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 超导体的低温稳定相

王 强 张孝文

清华大学材料科学与工程系, 北京, 100084

顾秉林 唐晓峰

清华大学现代应用物理系, 北京, 100084

1990 年 8 月 20 日收到

基于 8 点长方集团变分模型, 并引入各向同性最近邻相互作用, 以及各向异性次近邻相互作用, 计算了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 两 Ba 层间铜氧平面上 Cu-O 系统的有序-无序相变图。不仅在 $z = 7.0$ 附近得到具有超导电性的正交相, 并且在 $z = 6.5$ 附近得到具有两倍晶格长度的另一种正交相(正交相 II)。

PACC: 7490; 8130H; 6470K; 6550

一、引 言

关于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 超导体两 Ba 层间 Cu-O 平面上氧分布的问题, 已经有了许多很好的工作^[1-4]。首先, 人们发现, Cu-O 平面上氧的有序分布导致具有超导电性的正交相, 此时氧含量大于 6.5; 而氧的无序分布导致不具超导电性的四方相, 此时氧含量小于 6.5。近期, 人们又发现^[5-8], 除了上述的正交相外, 低温下, 当氧含量接近 6.5 左右时, 出现一种新的有序相, 其对应的晶体结构呈 $a \approx 2a_0$, $b \approx b_0$ 的正交结构(正交相 II)。同时还发现其他一些亚稳相。Monte Carlo 方法^[3,4]和集团变分的平均场理论^[9]都指出这些相的存在。人们把氧含量居 6.5 附近的正交相 II 的出现与 T_c - x 相图联系起来, 认为氧含量在 6.5 左右的 $T_c = 60\text{K}$ 超导相就是正交相 II。同时, Monte Carlo 方法给出氧含量呈分数跃变的结果^[3], 指出多种亚稳相存在的可能。因此, 进一步仔细地研究低温下氧含量为 6—7 之间, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 的结构相变是重要的, 这对更深入的理解此种材料的超导电性是有益的。

Monte Carlo 方法是研究低温稳定相的有力工具, 然而, 其计算量非常大。而集团变分的平均场方法使用一般的计算机可行。Wille^[1] 和王明亮等人^[9] 基于 4 点和 5 点套构的集团变分方法对 Cu-O 平面上氧的分布进行过深入地研究。本文基于长方形 8 点集团变分方法, 对低温下氧原子的分布做进一步计算, 同时, 在实空间中进行能量基态分析, 在 k 空间中进行对称性破缺分析, 得出可能的有序态。

二、理论方法与结果

实验研究已经给出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体低温下可能的稳态结构, 它们主要决定于两 Ba 层间 Cu-O 平面上氧的分布情况。如图 1 (a), $z = 7.0$ 对应具有 90 K 超导转变温度的正交结构; 图 1 (b), $z = 6.5$ 对应具有 60 K 超导转变温度的双倍基格子的正交结构; 图 1 (c), $z = 6.0$ 对应无超导电性的四方结构。从有序-无序相变角度看, 前两种是有序态, 后一种是无序态。下面从 3 种角度来研究为什么会出现这种有序态。

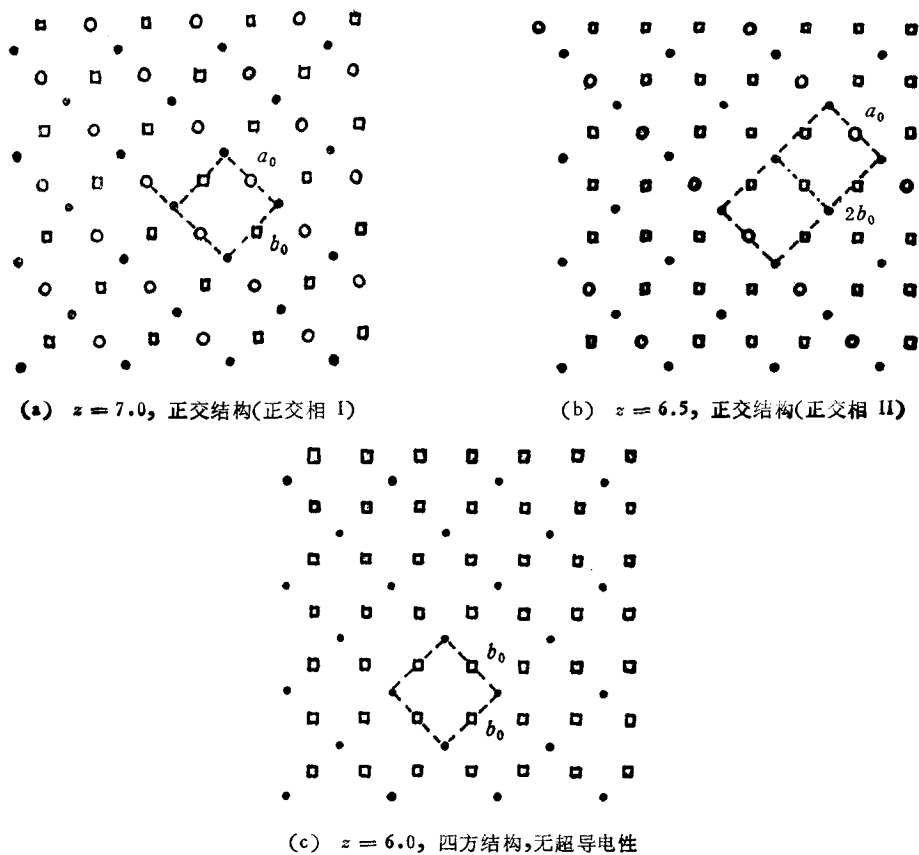


图 1 对应不同氧含量, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体两 Ba 层间 Cu-O 平面上, 氧 (O) 和氧空位 (□) 的分布 ● 为 Cu 原子

1.K 空间对称性分析

Khachatryan^[10] 在分析固体合金的有序-无序相变时, 首先利用了这种方法。近期, Fontaine 等人^[11] 又把此种方法应用于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体中, 研究了正交-四方相变。

当系统中的原子(单元)在格点上的占据概率处处相同时, 系统呈无序态, 且具有高对称性。而当原子(单元)占据有倾向性时, 对称性被破坏, 新的有序态形成。这样的过程可

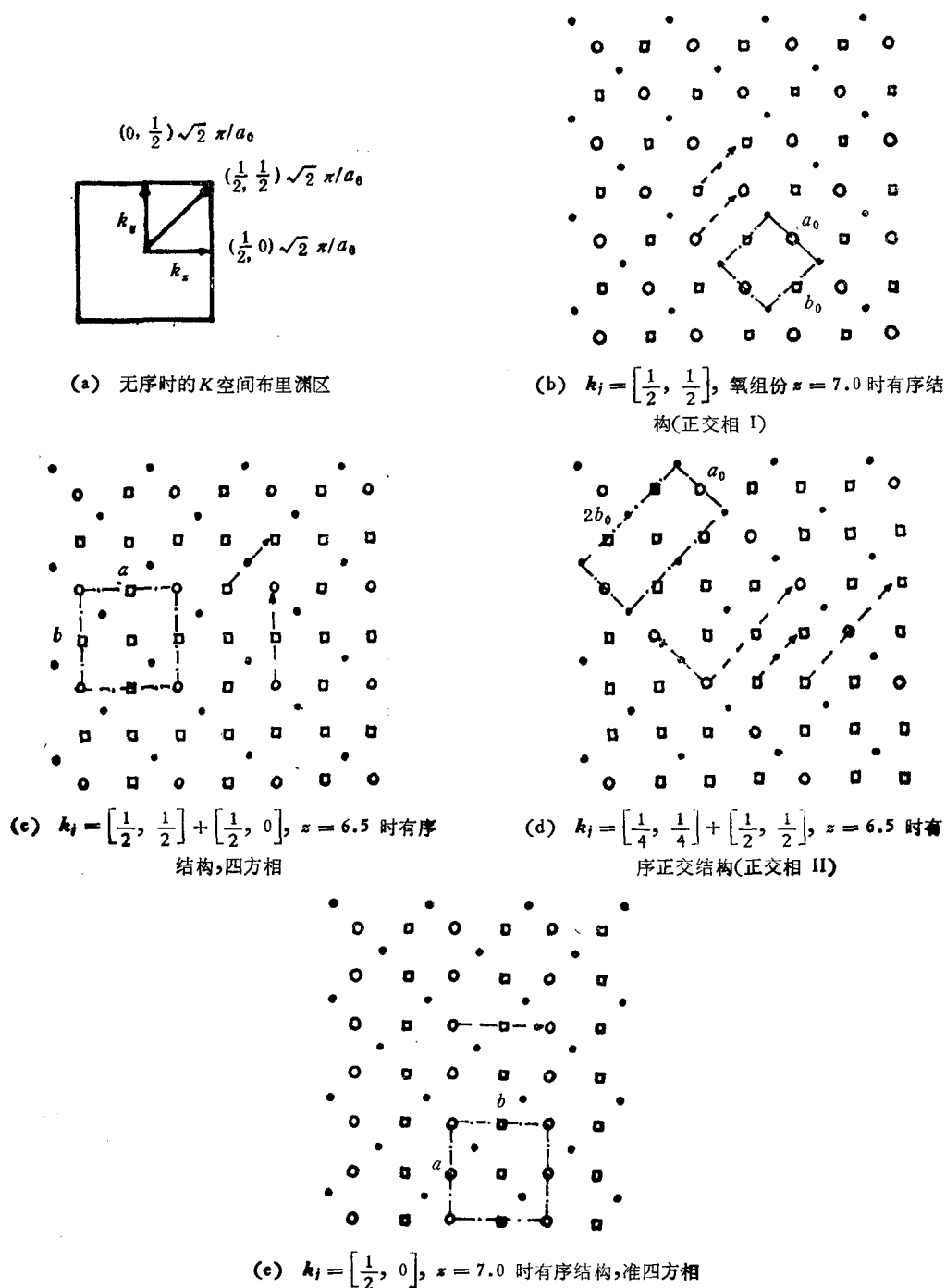


图2 K 空间中由于对称性破缺而导致能量较低的一些有序结构 虚线表示沿此方向移动后原子的占据情况相同;点划线表示结构基元

以不断地进行下去,直到处于一种较稳定的状态为止。一般固体系统的有序态都呈层状结构,即沿某一方向移动一定的格矢,原子(单元)的占据概率相同。而对于无序态,移动

任意基本格矢,就可重复.

在 K 空间中,原子的分布用概率密度波的形式可表述如下:

$$P(\mathbf{r}) = c + \frac{1}{2} \sum_i [\varrho(\mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \varrho^*(\mathbf{k}_i) e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}]. \quad (1)$$

这里 c 为无序时的平均组份.

对无序态,要求 $P(\mathbf{R}_0 + \mathbf{r}) = P(\mathbf{r})$, $\mathbf{R}_0$ 为任意基本格矢,即 $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_0 = 2\pi$, $\mathbf{k}_i$ 为倒空间中的基本格矢. 对有序态,要求 $P(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = P(\mathbf{r})$, $\mathbf{R}$ 为非基本格矢,这样满足条件 $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R} = 2\pi$ 的 $\mathbf{k}_i$ 值一般是无序态 $\mathbf{k}_i$ 值的分数倍. $\mathbf{k}_i$ 取何值可以是任意的,但是,一般说来取无序态第一布里渊区里和边界上的高对称点值,因为对应这些高对称点的有序态从能量上来说可能处于较稳定的状态.

Cu-O 平面上无序态的布里渊区为简单正方形,见图 2 (a). 能量处于较稳定的有序态对应的 $\mathbf{k}_i$ 值可能为 $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$, $\left[\frac{1}{2}, 0\right]$, $\left[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right]$ 或是几者的迭加值. 这样利用(1)式得到可能的有序态结构,如图 2 (b), 2 (c), 2 (d), 2 (e).

图 2 (b) 为 $\mathbf{k}_i = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$, 氧组份 $z = 7.0$, 正交结构 ($a = a_0 \approx b = b_0$), 即正交相 I.

图 2 (c) 为 $\mathbf{k}_i = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right] + \left[\frac{1}{2}, 0\right]$, $z = 6.5$, 四方结构 ($a = b = \sqrt{2} (a_0 + b_0)/2$).

图 2 (d) 为 $\mathbf{k}_i = \left[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right] + \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$, $z = 6.5$, 正交结构 ($a = 2a_0, b = b_0$), 即正交相 II.

图 2 (e) 为 $\mathbf{k}_i = \left[\frac{1}{2}, 0\right]$ 或 $\left[0, \frac{1}{2}\right]$, $z = 7.0$, 四方结构 ($a \approx \frac{\sqrt{2}}{2} (a_0 + b_0)$, $b \approx \frac{\sqrt{2}}{2} (a_0 + b_0)$).

由此可知, $z = 7.0$ 时,正交相 ($a = a_0 \approx b = b_0$) 和四方相 ($a \approx b \approx \frac{\sqrt{2}}{2} (a_0 + b_0)$)

是可能的有序态. $z = 6.5$ 时,正交相 ($a = 2a_0, b = b_0$) 和四方相 ($a \approx b \approx \sqrt{2} (a_0 + b_0)/2$) 是可能的有序态.

2. 实空间能量基态分析

由于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系统中 Cu-O 平面上氧的分布决定系统的晶体结构,所以在 $T = 0$ 时,由氧分布的可能基态可以推知 $T \approx 0$ 时晶体结构的形态. 实验结果显示低温下系统的稳定结构,见图 1 (a), (b). 根据这些结果并考虑到计算上的可能,把 Cu-O 平面上氧占据的格子分成 8 套子格子: i, j, k, l, m, n, o, q , 见图 3. 它们本身都具有周期性和平移不变性. 作平均场近似,假设其中每一套子格子上氧的占据是相同的,而氧占据在其中两套不同子格子上的情况可以不同,这 8 套子格子近邻格点构成长方集团 $ijklmnopq$.

这样只要确定氧在这 8 套子格子上的分布;即集团中的分布,就确定了氧的分布,也就确定了结构。

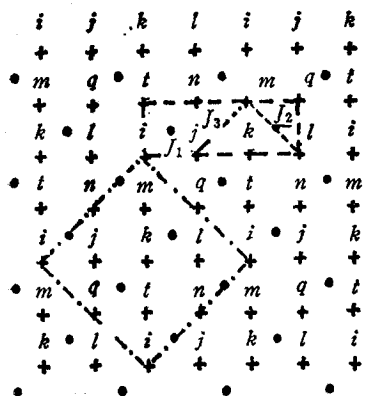


图 3 $\square$ -O 系统组成的格子为 8 套互相套构的子格子 i, j, k, l, m, n, q, t ; 点划线表示子格子; 虚线表示构成的 8 点集团; + 代表此格点即可被氧 (O), 也可被氧空位 ($\square$) 占据

将 Cu-O 平面上 Cu 的作用归并到相互作用参数之中,取 O-O 或 $\square$ - $\square$ (氧空位)之间的最近邻相互作用为 $J_1 > 0$, O- $\square$ 之间最近邻作用为 $-J_1$; 过 Cu 的 O-O 或 $\square$ - $\square$ 次近邻相互作用为 $J_2 < 0$; 不过 Cu 的 O-O 或 $\square$ - $\square$ 次近邻相互作用为 $J_3 > 0$; 更长程相互作用和多体相互作用此处不考虑。考虑边界条件后,集团基态能量为

$$E_{ijklmntq} = J_1(\sigma_i\sigma_j + \sigma_i\sigma_l + \sigma_i\sigma_m + \sigma_i\sigma_t + \sigma_j\sigma_k + \sigma_j\sigma_n + \sigma_j\sigma_q + \sigma_k\sigma_l + \sigma_k\sigma_m + \sigma_k\sigma_t + \sigma_l\sigma_n + \sigma_l\sigma_q + \sigma_m\sigma_n + \sigma_m\sigma_q + \sigma_n\sigma_t + \sigma_n\sigma_q) + J_2(2\sigma_i\sigma_n + 2\sigma_j\sigma_t + 2\sigma_k\sigma_q + 2\sigma_l\sigma_m) + J_3(2\sigma_i\sigma_q + 2\sigma_j\sigma_m + 2\sigma_k\sigma_n + 2\sigma_l\sigma_t). \quad (2)$$

其中 $\sigma = 1$ 为格点被氧占据, $\sigma = -1$ 为格点被氧空位占据。氧和氧空位在 8 点集团中的占据方式有 256 种,其中有些是简并的,有些在目前的参数取法下是不可能的。在参数空间中,在不同组份下,可得几种可能的稳定态,见图 4(a), 5(a), 6(a)。

图 4(a), 对应组分 $z = 6.5$, 当 $J_2/J_1, J_3/J_1$ 都大于零时,即都为正时,稳定的态为结构 II (见图 4(b))。然而,这种结构在实验上没有观察到,这反过来说明 J_2, J_3 不可能同为正号。所以,在 $J_2 < 0, J_3 > 0$ 的参数取值下,稳定的态为结构 I 和 III, 而 I 和 III 为简并态,从晶体学上讲,具有同样的结构,即两倍基元的正交结构(见图 4(c))。这种结构已被实验观察到^[5-8]。

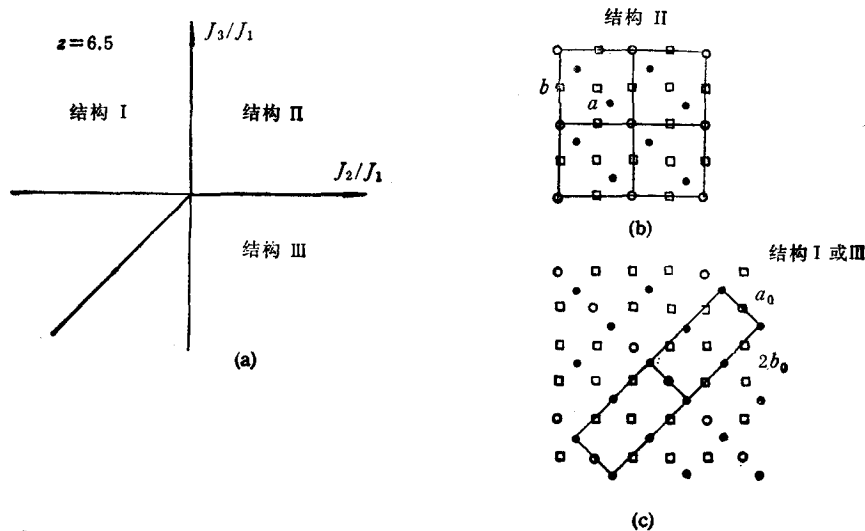


图 4 $z = 6.5$ 时,实空间中能量分析得出的各种结构稳定的区域

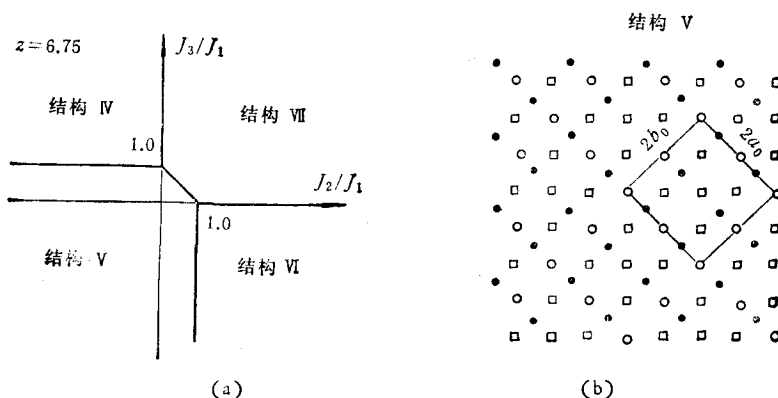
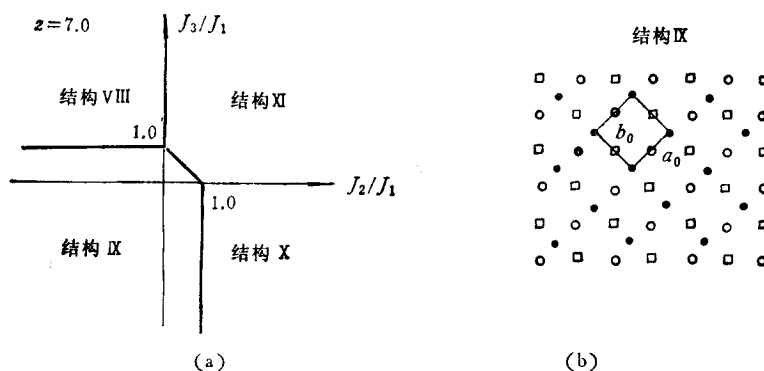
图 5 $z = 6.75$ 时实空间分析结果图 6 $z = 7.0$ 时实空间分析结果

图 5(a), 对应组分 $z = 6.75$, 稳定的结构有 3 类, 而在 $J_2 < 0$, $J_3 > 0$, 并且 $|J_2/J_1| \leq 1$, $|J_3/J_1| \leq 1$ 下, 稳定的态为结构 V (见图 5(b)), 即在有限温度下, 可能出现的态为结构 V, 但是否稳定还得考虑熵的影响。

图 6(a), 对应组分 $z = 7.0$, 稳定结构有 3 类, 而在上述参数取值下, 只有结构 IX 为稳定的, 即正交结构 (见图 6(b))。

综合 K 空间分析和实空间能量基态分析, 发现在 $J_2 < 0$, $J_3 > 0$, 且 $|J_2/J_1| \leq 1$, $|J_3/J_1| \leq 1$ 条件下, 可能出现的完全有序状态有 3 类: 结构 I (两倍基元正交结构, 即正交相 II); 结构 V (准多倍基元正交结构) 和结构 IX (单基元正交结构, 即正交相 I)。除此之外, 其它结构都是不稳定的。

3. 有限温度下集团变分

基于上述 8 点长方集团 $ijklmntq$, 定义 8 点集团占据概率为 $W_{ijklmntq}$, 以及子集团占据概率和点占据概率。由变分方法和它们之间的自洽条件求出稳定的点占据概率, 就可知氧在 8 点集团中的分布, 也就知道氧在 Cu-O 平面上的分布。

系统的组态数可以近似写为^[12]

$$\Omega = \frac{\{M(6)\}^2 \{M(4,1)\} \{M(4,2)\}^2 \{M(1)\}}{\{M(8)\}^2 \{M(3)\}^2 \{M(2)\}^2} \quad (3)$$

这里 $M(n, m)$ 表示 n 点子集团的占据概率, m 为此种子集团的分类数.

组态熵为

$$S = k_B \ln Q, \quad (4)$$

k_B 为波耳兹曼常数.

系统自由能为

$$F = \sum_{ijklmntq} E_{ijklmntq} \cdot W_{ijklmntq} - TS. \quad (5)$$

巨势为

$$G = F - \sum_{\lambda} n_{\lambda} \mu_{\lambda}, \quad (6)$$

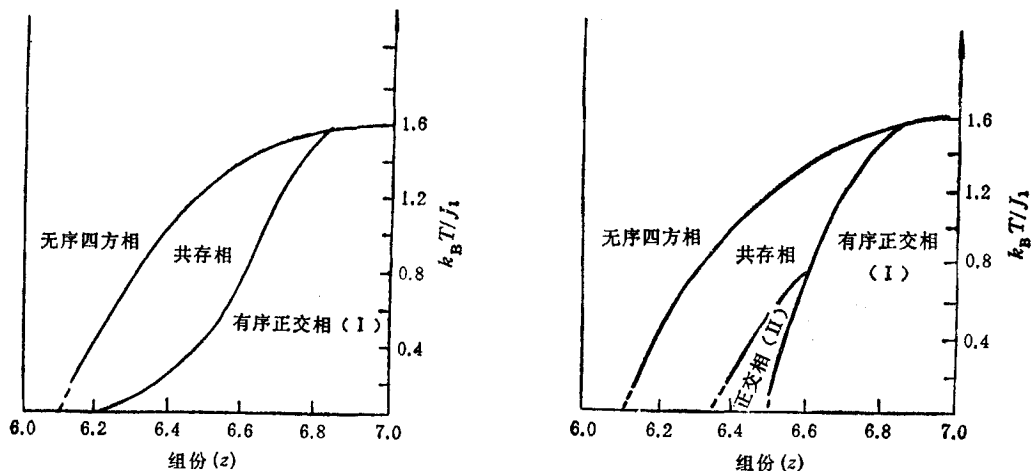
$n_{\lambda}, \mu_{\lambda}$ 分别为第 λ 种占据体的数目和化学势, 在此系统中为氧和氧空位.

(6) 式对 $W_{ijklmntq}$ 进行极小化, 可得 $W_{ijklmntq}$ 的表达式

$$\begin{aligned} W_{ijklmntq} = & \exp(-E_{ijklmntq}/2k_B T) \exp(-a_{ijklmntq} \mu / 2k_B T) \\ & \cdot [M(6)][M(4,1)]^{1/2} [M(4,2)][M(1)]^{1/2} \\ & / [M(8)][M(3)][M(2)]. \end{aligned} \quad (7)$$

由 Kikuchi 自洽迭代方法^[43] 可求得对应不同温度、能量参数下的稳定解, 见图 7 (a), (b).

如图 7 (a), 取 $J_2/J_1 = 0, J_3/J_1 = 0$, 计算出的结果在拓扑形上近似对概率给出的结果, 即 8 点长方集团模型包含对概率的结果, 同时可给出新信息. 如图 7 (b), 取 $J_2/J_1 = -0.5, J_3/J_1 = 0.5$, 这是目前研究 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体常取的相互作用参数值. 结果显示低温下, $z = 6.5$ 附近出现两倍基元的正交相 II, 并存在较大范围的亚稳混相区.



(a) $J_2/J_1 = J_3/J_1 = 0$ 时, 组份与约化温度相图, 虚线表示低温外推

(b) $J_2/J_1 = -0.5, J_3/J_1 = 0.5$ 时的相图

图 7 热力学变分计算结果

三、讨 论

由 K 空间分析可知, $z = 7.0$ 时有两种可能的有序态: 结构 IX 和结构 XI (见图

6 (b), 6 (c)); $z = 6.5$ 时有两种可能的有序态: 结构 I 和结构 II. 进一步由实空间基态分析可知, 在物理上允许的相互作用参数空间区域内, 结构 II 和结构 XI 被排除掉, 剩下结构 I 和结构 IX, 但增加 $z = 6.75$ 的有序结构 V. 更进一步考虑温度影响, 引入熵后, 求得平衡稳定解显示出只有结构 I (正交相 II) 和结构 IX (正交相 I) 是稳定结构, 这与实验观察是符合的.

- [1] L. T. Wille, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6931.
- [2] N. C. Bartelt, T. L. Einstein and L. T. Wille, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 10759.
- [3] C. P. Burmester and L. T. Wille, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 8795.
- [4] Z. X. Cai and S. D. Mahanti, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6558.
- [5] C. Chailout, M. A. Alario-Franco, J. J. Capponi, J. Chenavas, P. Strobel and M. Marezio, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 283.
- [6] Y. Kubo, T. Ichihashi, T. Manako, K. Baba, T. Tabuch and H. Igarashi, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7858.
- [7] R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, P. K. Gallagher, B. Batlogg, L. W. Rupp and J. V. Waczak, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7921.
- [8] C. H. Chen, D. J. Werder, L. F. Schneemeyer, P. K. Gallagher and J. V. Waczak, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2888.
- [9] Ming-liang Wang and Bing-lin Gu, *Physica C*, **162-164**(1989), 528.
- [10] A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformation in Solids*, New York, Wiley, (1983).
- [11] L. T. Wille and D. de. Fontaine, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 2227.
- [12] J. M. Sanchez *et al.*, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 2926.
- [13] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1071.

LOW TEMPERATURE STABLE PHASES OF HIGH T_c SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

WANG QIANG ZHANG XIAO-WEN

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

GU BING-LIN TANG XIAO-FENG

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing, 100084

(Received 20 August 1990)

ABSTRACT

Based on eight-point cluster variation method and introduction of isotropic nearest neighbor interaction and anisotropic next nearest neighbor interactions, the order-disorder phase transition phenomena of the $\square$ -O ($\square$: oxygen vacancy; O: oxygen) system on the copper-oxygen plane between two Ba-layers were studied. Calculation results show that there is not only a superconducting orthorhombic phase (I) near $z = 7.0$, but also a superconducting orthorhombic phase (II) near $z = 6.5$, as well as other metastable phases.

PACC: 7490; 8130H; 6470K; 6550