

УДК 537.312,62

ЭЛЕКТРОННАЯ СВЕРХСТРУКТУРА $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$

Ю. В. Назаров

Предложена модель структуры $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$, в которой определяющую роль играет спонтанное нарушение симметрии электронной подсистемы, не связанное со смещением ядер. Подобное предположение позволяет объяснить некоторые свойства этого вещества и естественно обосновывается микроскопически.

Предположение об электронной сверхструктуре $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ (LMCO) объясняет некоторые свойства этого соединения и естественно обосновывается микроскопически.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в LMCO [1] стимулировало интенсивное изучение этого вещества, но полученные данные пока плохо укладываются в привычные схемы.

В этой связи привлекает внимание структурный переход из тетрагональной фазы в орторомбическую [2, 3], происходящий при уменьшении температуры и/или концентрации легирующей добавки М. В соответствии с данными большинства дифракционных исследований (например, [3-5]) тетрагональная фаза имеет структуру K_2NiF_4 (пространственная группа D_{4h}^{17}), а орторомбической фазе соответствует D_{2h}^{18} , при переходе объем элементарной ячейки удваивается (волновой вектор сверхструктуры $k = (1/2 \ 1/2 \ 0)$). Ниже будем неприводимые представления обозначать согласно [6], в этих обозначениях переход происходит по НП τ_3 звезды K13.

Но тогда непонятны следующие экспериментальные факты. 1) В точке перехода, по-видимому, отсутствуют аномалии электросопротивления и термоэдс, указывающие на изменение топологии и размера Ферми-поверхности, изменение, неизбежное при удвоении объема элементарной ячейки. Такие аномалии проявлялись бы вне зависимости от того, открывается ли в результате перехода щель на Ферми-поверхности. 2) В некоторых работах [7] не наблюдались сверхрефлексы, указывающие на удвоение периода; в других [2, 8-10] орторомбической фазе приписывались иные группы симметрии, преимущественно если $M = Ba$.

Возможно, что все перечисленное может быть списано на несовершенство или неадекватность методики экспериментов. Тем не менее ввиду имеющейся неясности в структурных вопросах интересной представляется попытка построить модель структуры, существенно отличающуюся от рассматриваемых в настоящее время и с единой точки зрения объясняющую приведенные факты.

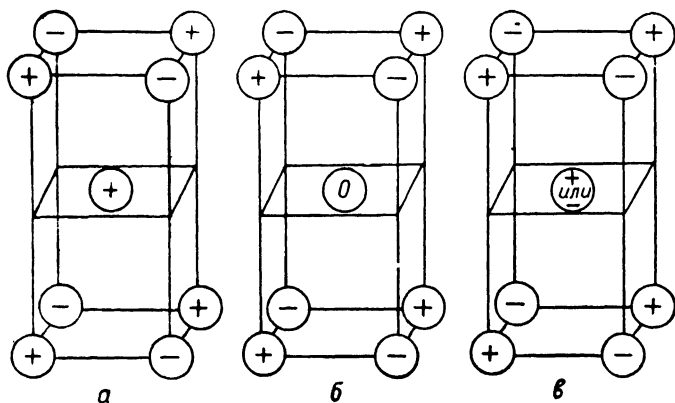
Ключевым будет предположение о наличии уже в тетрагональном LMCO сверхструктуры, не наблюдаемой в дифракционных экспериментах, и модель будет строиться так, чтобы получающиеся структурные искажения были труднонаблюдаемы. Такое может быть, если сверхструктурному искажению подвергается лишь электронная плотность, а смещения ядер при этом либо отсутствуют, либо малы. Последнее обстоятельство обусловлено симметриейными причинами, если характеризующий сверхструктуру параметр порядка преобразуется по НП τ_2 звезды K13, и по НП, не входящему в состав колебательного представления D_{2h}^{17} . Это НП

двумерно, компоненты параметра порядка $\eta_{1,2}$ соответствуют волновым векторам $k_{1,2} = (1/2, \pm 1/2, 0)$.

Рассмотрим, как такая ситуация может реализоваться на микроскопическом уровне. Электронное состояние LSCO подробно исследовалось численными методами [11]. Сверхструктура возникает из этого состояния путем спонтанного нарушения симметрии. Соответствующий параметр порядка конструируем из локальных атомных орбиталей, которые, согласно [11], частично заполнены

$$\eta_i = \langle d_{i,\alpha}^+ (c_{i,\alpha}^{(+)} - c_{i,\alpha}^{(-)}) + \text{к. с.} \rangle, \quad \eta_{1,2} \sim \sum_i e^{ik_{1,2}x_i} \eta_i.$$

Здесь i нумерует узлы решетки, в которых находится медь; греческие индексы обозначают спиновые переменные; d^+ — оператор рождения электрона на $d_{x^2-y^2}$ орбитали меди; $c^{(+)}$, $c^{(-)}$ — операторы уничтожения электрона на p_z орбиталях ближайших к данному атому меди атомов кислорода, лежащих на направлениях $\pm z$ соответственно. Величина η_i



Возможные фазы: орторомбическая, $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = 0$ (а), тетрагональная, $\eta_1 = \eta_2$ (б), тетрагональная неупорядоченная, $\langle \eta_{1i} \rangle = \langle \eta_{2i} \rangle$ (в).

при операциях местной группы меди преобразуется как $z(x^2 - y^2)$. За спонтанное нарушение симметрии ответственно прямое кулоновское взаимодействие между орбиталями

$$\hat{H}_{\text{int}}^i = \sum_i V d_{i,\alpha}^+ d_{i,\alpha} (c_{i,\beta}^{(+)} + c_{i,\beta}^{(-)} + c_{i,\beta}^{(-)} + c_{i,\beta}^{(+)}).$$

Оценки по методу Хартри—Фока с использованием расчетов [11] позволяют заключить, что симметричное состояние неустойчиво при $V \ll 1 \div 2$ эВ. По-видимому, экранировка взаимодействия между соседними орбиталями слабая, V имеет атомный масштаб, неравенство выполняется с запасом. Это позволяет предположить, что η_i при температурах, меньших атомного масштаба, можно рассматривать как узельную изинговскую (т. е. принимающую значения только ± 1) переменную, а спонтанное нарушение симметрии трактовать как упорядочение знаков η_i .

Полностью упорядоченной орторомбической фазе $\eta_{1i} \neq 0$, $\eta_{2i} = 0$ соответствует чередование знаков η_i (см. рисунок, а). Заметим, что $u_{xy} \sim \eta_1^2 - \eta_2^2$. В полностью упорядоченной тетрагональной фазе $\eta_1 = \eta_2$ на каждом втором слое η_i обращается в нуль. В этой фазе имеются сверхструктурные искажения решетки $\sim \eta_1 \eta_2$ (сдвиги слоев La—O). Это не соответствует наблюдаемой дифракционной картине и предположению об изинговском характере η_i .

Для того чтобы сверхструктурные искажения были малы, будем предполагать, что тетрагональному LSCO соответствует фаза, в которой каждый второй слой полностью разупорядочен из-за тепловых эффектов. Похожие фазы наблюдались экспериментально в системах, где упорядо-

чение описывается изинговской переменной [12, 13]. Регулярные сверхструктурные искажения $\sim \eta_1 \eta_2$ в такой фазе малы, так как локальное окружение атомов La, O в фазе ν такое же, как в орторомбической фазе a , в которой по соображениям симметрии отсутствуют все сверхструктурные искажения решетки, и соответствующие слабые сверхрефлексы могут быть не видны на дифрактограммах.

Переход $T \rightarrow 0$ можно теперь интерпретировать как переход 2-го рода из состояния $|\eta_1| = |\eta_2|$ в $|\eta_1| \neq |\eta_2|$. Соответствующий параметр порядка $r \sim \eta_1 - \eta_2$ ($\eta_1 \approx \eta_2$) преобразуется как орторомбическая дисторсия, т. е. $u_{xy} \sim r$, чем и объясняется закон $u_{xy} \sim \delta T^{0.5}$. Отклонения от корневого поведения можно интерпретировать как размытие перехода. Изменения элементарной ячейки при переходе не происходит, Ферми-поверхность существенным образом не изменяется, чем и объясняется отсутствие аномалий электронных свойств.

Ниже точки перехода в объеме образца по-прежнему отсутствуют наблюдаемые сверхструктурные искажения решетки. Объем образца при этом разбит на мелкие ($\sim 100 \text{ \AA}$) домены с противоположными по знаку r [3]. Сегнетоэластические свойства материала обуславливают энергетическую выгодность доменной структуры даже в однородном кристалле. Наиболее выгодны стенки, перпендикулярные тетрагональным осям x, y ; стенки, перпендикулярные оси z , неустойчивы.

Градиенты параметров порядка $\eta_{1,2}$ индицируют сверхструктурные искажения решетки внутри доменных стенок. Допустимы по симметрии следующие соотношения:

$$\begin{pmatrix} \xi_1^{(3)} \\ \xi_2^{(3)} \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} \partial \eta_1 / \partial x_1 \\ -\partial \eta_2 / \partial x_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \xi_1^{(5)} \\ \xi_2^{(5)} \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} \partial \eta_1 / \partial x_2 \\ \partial \eta_2 / \partial x_1 \end{pmatrix}, \quad x_{1,2} = x \pm y. \quad (1)$$

Характеризующие сверхструктурные искажения решетки величины $\xi_{1,2}^{(3)}$, $\xi_{1,2}^{(5)}$ преобразуются по НП τ_3 , τ_5 звезды K13 и соответствуют известному повороту кислородных октаэдров (тилтинг). Соотношения (1) позволяют качественно объяснить наблюдаемые дифракционные картины. Если $\xi^{(3)} \gg \xi^{(5)}$, экспериментальная определяемая группа есть D_{2h}^{18} , причем имитируется рассеяние на 90° -доменах, различающихся заменой $\xi_1^{(3)}$ на $\xi_2^{(3)}$. Это соответствует данным по LSr MCO, LCO. Легирование материала барием, по-видимому, увеличивает $\xi^{(5)}/\xi^{(3)}$. При $\xi^{(3)} \approx \xi^{(5)}$ трудно по наблюдаемым сверхрефлексам однозначно определить группу симметрии, что и отмечалось в [2, 9, 10]. Отсутствие сверхрефлексов [7] можно объяснить выгодностью пребывания каждого зерна керамики в однодоменном состоянии вследствие малых размеров зерен и вероятных пластических деформаций.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bednorz J. G., Muller K. A. // Z. Phys. B. 1986. V. 64. N 2. P. 189—192.
- [2] Longo J. M., Raccach P. M. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 6. N 1. P. 526—531.
- [3] Moret R., Pouget J. P., Collin G. // Europhys. Lett. 1987. V. 4. N 3. P. 365—371.
- [4] Jorgensen J. D., Schutter H.-B. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1024—1027.
- [5] Grande B., Muller-Bushbaum H. et al. // Z. Anorg. All. Chem. 1977. Bd 428. S. 120—124.
- [6] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления пространственных групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [7] Андреев А. В., Петров А. Н. и др. // ФММ. 1987. Т. 64. № 6. С. 378—382.
- [8] Birgeneau R. J., Chen C. Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 12. P. 1329.
- [9] Raul D. M., Balakrishnan G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 18. P. 1976.
- [10] Onoda M., Shamoto Sh. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4. P. 363—366.
- [11] Takegahara K., Harima H. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4. P. 352—355.
- [12] Rossat-Midnog J., Burlet P. et al. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 1. P. 44C—452.
- [13] Loiseau A., van Tendeloo et al. // J. de Phys. 1985. V. 46. N 4. P. 595—607.

Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
6 июня 1988 г.
В окончательной редакции
26 апреля 1989 г.