

# Моделирование структурного фазового перехода в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

© А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Anton.Zaharov@usu.ru

(Поступила в окончательном виде 19 ноября 1998 г.)

В рамках модели расчета энергии кристалла на основе межионных потенциалов с явным включением многочастичного ян-теллеровского вклада проведено моделирование структурных, колебательных и упругих свойств  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Исследованы микроскопические причины структурной неустойчивости решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  относительно поворотов кислородных октаэдров. Проведено моделирование структурного фазового перехода из орторомбической фазы (пространственная группа  $D_{2h}^{18}$ ) в тетрагональную фазу (пространственная группа  $D_{4h}^{17}$ ) при всестороннем сжатии кристалла  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Построена структурная фазовая диаграмма ( $P, x$ ) для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

Большое число исследований, посвященных медь-кислородным ВТСП соединениям показало сложный характер основного состояния этих систем, обусловленный сильным взаимодействием электронных, спиновых и колебательных степеней свободы [1]. При микроскопическом описании колебательной подсистемы эффективной оказалась оболочечная ионная модель, учитывающая как близкодействующее отталкивающее взаимодействие оболочек ионов, связанное с принципом Паули, так и дальнедействующее кулоновское взаимодействие. В ряде ранних работ [2,3] использовалось большое число силовых констант, что в результате приводило к тому, что полученные в этих работах силовые константы во многом утрачивали физический смысл. В других работах использовались ион-ионные потенциалы в форме Борна–Майера [4,5]. Это дало возможность описать фононные спектры кристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Однако и в этом случае возникли трудности с интерпретацией получившихся параметров модели, связанные с положительными зарядами оболочек некоторых ионов и необходимостью введения двух сильно отличающихся потенциалов медь-кислород.

С другой стороны, наш опыт работы с ян-теллеровскими кристаллами  $\text{KCuF}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  [6–8] показал, что явное включение в энергию и динамическую матрицу кристалла многочастичного ян-теллеровского вклада (с единственной линейной константой связи  $V_e$ ) позволяет описать особенности структурных и динамических свойств этих кристаллов без необоснованного введения большого числа подгоночных параметров, описывающих анизотропию взаимодействия Cu–F. Такая модель оказалась успешной и для описания  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в тетрагональной фазе [9]. Кроме того, на важность включения в динамическую матрицу псевдоспин-фононного взаимодействия (ян-теллеровского по природе) указано в работе [10]. В этой работе показано, что только явный учет псевдоспин-фононного взаимодействия позволяет объяснить дисперсионную зависимость некоторых фононных мод  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в тетрагональной фазе. Наконец, ян-теллеровский вклад в энергию оказался существенным при описании изменения кристаллической

и магнитной структур кристалла  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  под действием гидростатического давления [11].

В данной работе модель парных межионных потенциалов с явным включением ян-теллеровского вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла использована для описания влияния гидростатического давления на структурный фазовый переход второго рода, связанный с изменением пространственной группы кристалла с  $D_{2h}^{18}$  (орторомбическая фаза) на  $D_{4h}^{17}$  (тетрагональная фаза). Микроскопическая причина неустойчивости кристаллической решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  относительно поворотов кислородных октаэдров остается предметом исследований по настоящему времени. В частности, интерес представляет детальное знание соотношения различных межионных взаимодействий, приближенная компенсация которых приводит к решеточной нестабильности. Гидростатическое давление, по разному меняя вклады в энергию кристалла, нарушает компенсацию вкладов и существенно влияет на структурный фазовый переход. Интерес к подобному исследованию обусловлен прежде всего тем, что всестороннее сжатие  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  позволяет существенно повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

С точки зрения использования медь-кислородных соединений со структурой слоистого перовскита интерес представляют кристаллы, допированные некоторыми примесями [1]. В случае  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  сверхпроводящими являются кристаллы типа  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$ ). С этой точки зрения интересно проследить зависимость между концентрацией  $x$  примеси  $\text{Sr}^{2+}$  и критическим давлением  $P_c$ , при котором происходит структурный фазовый переход.

## 1. Модель расчета энергии кристалла

Равновесные постоянные решетки, а также равновесные значения координат ионов внутри примитивной ячейки кристалла могут быть найдены из условия минимума энергии кристалла. Энергия в расчете на примитивную ячейку может быть представлена в виде суммы решеточного и ян-теллеровского вкладов (последний

учитывается только в случае кристаллов, содержащих ян-теллеровские ионы)

$$E = E_{\text{lat}} + E_{\text{JT}}. \quad (1)$$

В приближении парных взаимодействий и в рамках оболочечной модели энергия решетки может быть записана в следующем виде:

$$U_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(\neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \delta_i^2, \quad (2)$$

где индекс  $i$  нумерует все ионы примитивной ячейки, а  $k$  — все ионы кристалла. Вклад  $k_i \delta_i^2$  описывает энергию взаимодействия остова и оболочки  $i$ -го иона, если оболочка иона смещена относительно остова на величину  $\delta_i$ . Взаимодействие между парой ионов  $V_{ik}$  записывается следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{r_{ik}} + \frac{Y_i Y_k}{|\mathbf{r}_{ik} - \boldsymbol{\delta}_i|} + \frac{X_i Y_k}{|\mathbf{r}_{ik} + \boldsymbol{\delta}_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|\mathbf{r}_{ik} - \boldsymbol{\delta}_i + \boldsymbol{\delta}_k|} + f_{ik}(r_{ik}) + g_{ik}(|\mathbf{r}_{ik} - \boldsymbol{\delta}_i + \boldsymbol{\delta}_k|), \quad (3)$$

где слагаемое

$$f_{ik}(r) = -A_{ik} \exp(-B_{ik}r)/r \quad (4)$$

описывает эффекты взаимопроникновения (или экранирования) электронных плотностей взаимодействующих ионов, а слагаемое

$$g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik}r) - \lambda_{ik}/r^6 \quad (5)$$

близкодействующее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна–Майера, и взаимодействие Ван-дер-Ваальса;  $X_k$ ,  $Y_k$  — заряды соответственно остова и оболочки иона;  $r_{ik} = |\mathbf{r}_{ik}|$  — расстояние между остовами ионов.

Многочастичный ян-теллеровский вклад в энергию для кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  может быть аппроксимирован суммой выражений для нижних листов адиабатических потенциалов кластеров  $\text{CuO}_6$  [9]

$$E_{\text{JT}} = - \sum_n |V_e|(Q_\theta^2(n) + Q_\varepsilon^2(n))^{1/2}, \quad (6)$$

где индекс  $n$  нумерует все ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в примитивной ячейке, а симметризованные координаты  $Q_\theta$ ,  $Q_\varepsilon$  характеризуют  $e_g$ -искажения кислородных октаэдров вокруг ионов меди.

Значения параметров межионных взаимодействий, а также методы их определения приведены в работе [9]. Основная идея, лежащая в основе используемой нами модели межионных потенциалов, состоит в том, что межионные потенциалы должны быть переносимыми между различными соединениями. Поэтому в [9] параметры потенциалов межионных взаимодействий находились либо неэмпирически, либо из условия оптимального воспроизведения структурных, колебательных и упругих

свойств  $\text{NiO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (полагаем, что различие в потенциалах близкодействующего взаимодействия  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$  пренебрежимо мало и различие в свойствах  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  связано с ян-теллеровским вкладом в энергию последнего). Использование полученных в [9] потенциалов для моделирования структуры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  приводило к стабильности тетрагональной фазы (пространственная группа  $D_{4h}^{17}$ ). Однако, согласно экспериментальным данным [12], при низкой температуре и в отсутствие внешнего давления стабильной фазой для кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является фаза с пространственной группой  $D_{2h}^{18}$ . Поэтому параметр  $D$  потенциала близкодействующего отталкивания  $\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$  был заново определен из условия оптимального совпадения рассчитанных и найденных экспериментально в [12] постоянных решетке  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (в предположении пространственной группы  $D_{2h}^{18}$ ). Найденный параметр имеет следующее значение:  $D = 1.664$  at. unit.

## 2. Моделирование структуры кристалла $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Как было упомянуто выше, при низких температурах и в отсутствие внешнего давления  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  находится в орторомбической фазе. Согласно [13], вектора элементарных трансляций строятся следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (b/2, c/2, 0); & \mathbf{a}_2 &= (-b/2, c/2, 0); \\ \mathbf{a}_3 &= (0, 0, a), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $c > a > b$  — постоянные решетки кристалла. В примитивной ячейке  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  находятся две формульные единицы. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в позиции  $2a(0, 0, 0)$ , ионы  $\text{La}^{3+}$  — в позиции  $4f(0, y, z)$ , ионы  $\text{O}_{\text{apex}}^{2-}$  — в позиции  $4f(0, y, z)$ , ионы  $\text{O}_{\text{basal}}^{2-}$  — в позиции  $4e(1/2, y, 1/2)$ .

Компьютерное моделирование структуры кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  было выполнено с использованием вышеприведенной модели для расчета энергии кристалла. Результаты расчета кристаллической структуры, а также экспериментальные данные [12], полученные при  $T = 60$  К для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , представлены в табл. 1 и 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений показывает, что в рамках использованной нами модели удается достаточно хорошо воспроизвести наблюдаемую экспериментально кристаллическую структуру  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (при сравнении следует принимать во внимание тот факт, что только один параметр нашей модели был найден из подгонки к экспериментальным данным по постоянным решетке  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ).

Значительный интерес представляет выяснение микроскопических причин возникновения в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  низкосимметричной орторомбической фазы. Переход из тетрагональной фазы в орторомбическую фазу принято связывать с замерзанием мягкой колебательной моды в  $X$ -точке зоны Бриллюэна. Эта мода связана с жестким вращением кислородного октаэдра, окружающего

**Таблица 1.** Постоянные решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 

	$a$ , pm	$b$ , pm	$c$ , pm
Расчет	569.37	542.12	1326.51
Эксп. [12]	541.60(1)	533.52(1)	1310.58(1)

**Таблица 2.** Координаты ионов внутри примитивной ячейки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 

	$\text{La}^{3+}$ (4f)		$\text{O}^{2-}$ (4f)		$\text{O}^{2-}$ (4e)
	$y$	$z$	$y$	$z$	$y$
Расчет	-0.0128	0.3627	0.0490	0.1809	0.0122
Эксп. [12]	-0.0084(3)	0.3616(1)	0.0403(3)	0.1834(1)	0.0089(2)

**Таблица 3.** Частоты  $A_g$ -колебаний в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна  $\text{La}_2\text{CuO}_4$   $\text{cm}^{-1}$ 

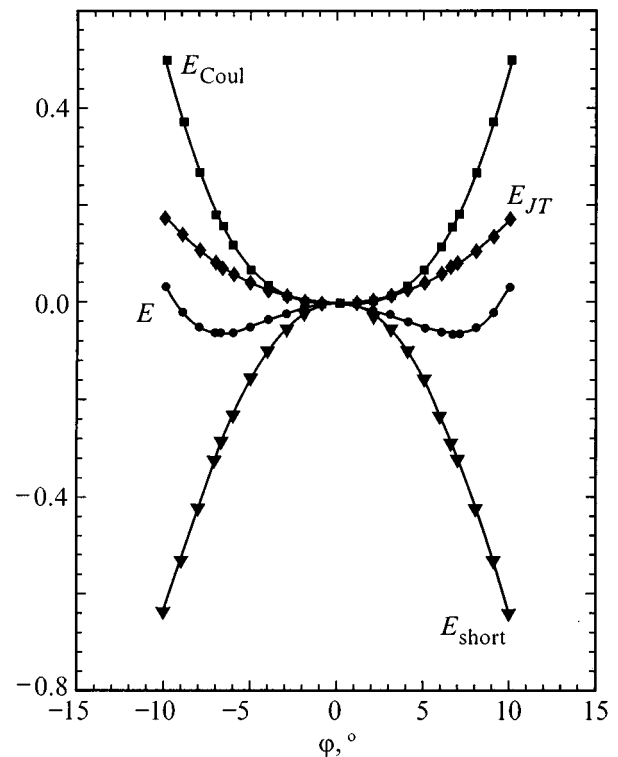
Расчет	165	210	295	353	551
Эксп. [14]	126	156	229	273	426

**Таблица 4.** Упругие постоянные  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , GPa

	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
Расчет	285	355	106	137	115	165	94	125	79
Эксп. [15]	230	276	102	98	92	156	75	102	64

ион  $\text{Cu}^{2+}$ , вокруг оси  $[110]$  или  $[-1,1,0]$  для другого лучевого домена). Поэтому нами было проведено исследование зависимости энергии кристалла от величины  $\varphi$  угла поворота кислородных октаэдров (в орторомбической фазе). Полученные результаты представлены на рис. 1. Как и следовало ожидать, данная зависимость симметрична относительно начала системы координат и имеет два минимума при  $\varphi \neq 0$  и максимум при  $\varphi = 0$ . Величина барьера между двумя минимумами оказалась равной 62 meV. Также на данном рисунке приведены зависимости различных вкладов в энергию кристалла от  $\varphi$ . Из рис. 1 можно сделать вывод о том, что причиной неустойчивости кристалла в точке  $\varphi = 0$  является близкое взаимодействие между ионами кристаллической решетки. С другой стороны, стабилизация кристаллической структуры при  $\varphi \neq 0$  является следствием ангармонической зависимости кулоновского взаимодействия между ионами от величины  $\varphi$  угла поворота кислородных октаэдров, поскольку характер зависимости от угла  $\varphi$  как вклада, связанного с близкодействующим взаимодействием между ионами, так и ян-теллеровского вклада в полную энергию кристалла, является с достаточной степенью точности гармоническим. Интересно отметить, что ян-теллеровский вклад в энергию кристалла приводит к уменьшению орторомбических искажений решетки.

Кроме моделирования структуры были проведены расчеты колебательных и упругих свойств  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в орторомбической фазе. Так, в табл. 3 представлены результаты расчета  $A_g$ -колебаний в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна. Колебания этой симметрии являются активными в рамановском рассеянии, и соответствующие экспериментальные данные [14] также приведены в табл. 3. Из пяти  $A_g$ -колебаний в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна два представляют собой колебания, которые проявляются как в орторомбической фазе, так и в тетрагональной. Оставшиеся три возникают в результате смешивания колебаний из  $\Gamma$ - и  $X$ -точек зоны Бриллюэна тетрагональной фазы. Вследствие этого при структурном фазовом переходе в тетрагональную фазу эти колебания должны исчезнуть. Кроме  $A_g$ -колебаний в рамановском рассеянии должны также проявляться колебания симметрии  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ . Однако экспериментально идентифицировать эти колебания не удалось. При сравнении рассчитанных и определенных экспериментально частот  $A_g$ -колебаний видно, что расчет превышает частоты всех колебаний. Это позволяет сделать вывод о том, что при моделировании кристаллическая решетка получается более жесткой по сравнению с данными эксперимента.



**Рис. 1.** Зависимость полной энергии кристалла  $E$ , кулоновского вклада в полную энергию кристалла  $E_{\text{Coul}}$ , вклада близкодействующего взаимодействия в полную энергию кристалла  $E_{\text{short}}$ , ян-теллеровского вклада в полную энергию кристалла  $E_{\text{JT}}$  (все в eV) от величины  $\varphi$  угла поворота кислородных октаэдров (все величины представлены в виде разницы по сравнению с их значениями при  $\varphi = 0$ ).

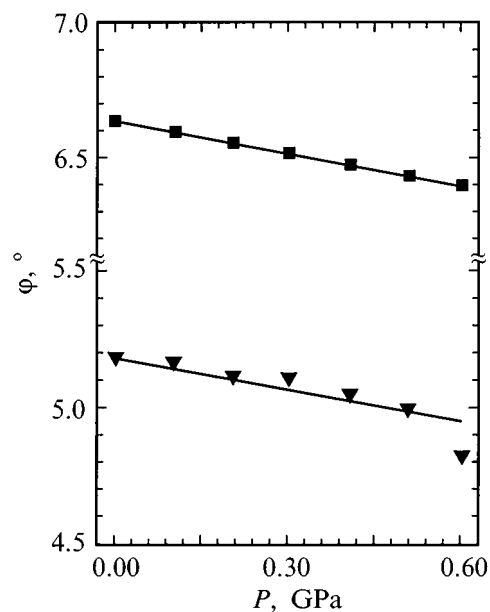
В табл. 4 представлены результаты расчета, а также экспериментальные данные [15] об упругих постоянных для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Как и в случае колебательных свойств решетки, видно, что расчет переоценивает жесткость кристаллической решетки, поскольку все расчетные упругие постоянные превышают соответствующие экспериментальные значения. С другой стороны, соотношение между расчетными упругими постоянными достаточно хорошо совпадает с соотношением между экспериментальными упругими постоянными. Так, обращает на себя внимание тот факт, что  $C_{33}$  почти в два раза меньше, чем  $C_{11}$  и  $C_{22}$ , что говорит о существенной анизотропии упругих свойств решетки (заметим, что упругие постоянные приведены в принятой в данной статье системе координат).

### 3. Влияние гидростатического давления на структурные свойства $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Известно, что давление оказывает значительное влияние на структурные свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Для кристалла, находящегося в орторомбической фазе, всестороннее сжатие приводит к уменьшению угла поворота кислородных октаэдров и разницы между постоянными решеток  $a$  и  $b$  [12]. При достижении некоего критического давления происходит структурный фазовый переход второго рода, при котором пространственная группа кристалла меняется с орторомбической  $D_{2h}^{18}$  на тетрагональную  $D_{4h}^{17}$  (ОТ переход).

Экспериментально установлено, что гидростатическое давление также позволяет существенно повысить такую важную характеристику исследуемого кристалла, как температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ . Так, в работе [16] было проведено исследование влияния давления на  $T_c$  для образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с различным содержанием Sr ( $0.15 \leq x \leq 0.22$ ). В этой работе показано, что всестороннее сжатие кристалла приводит к увеличению  $T_c$ , причем величина  $T_c$  достигает максимума при давлении ОТ перехода. Так, при атмосферном давлении  $T_c = 38$  К, а при давлении 3 ГПа  $T_c = 42$  К. После перехода кристалла из орторомбической в тетрагональную фазу значение  $T_c$  фактически перестает зависеть от величины давления. Судя по этим результатам, можно сделать вывод о связи температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  со структурными свойствами  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и об оптимальности тетрагональной фазы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с точки зрения его сверхпроводящих свойств.

Подробное экспериментальное исследование влияния гидростатического давления на структурные свойства как чистого, так и допированного кристалла  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  при низких температурах ( $T = 60$  К) выполнено в работе [12]. В этой работе были определены как значения постоянных решеток для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , так и координаты ионов внутри примитивной ячейки



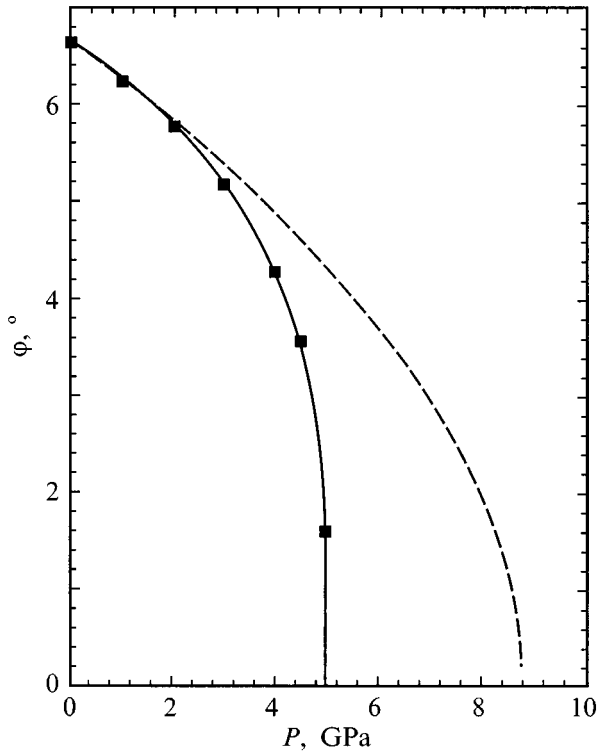
**Рис. 2.** Зависимость угла поворота  $\varphi$  кислородных октаэдров от величины давления  $P$ . Квадраты — расчет, треугольники — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация по формуле (8).

кристалла при давлениях вплоть до 0.6 ГПа. Однако в ходе эксперимента не были достигнуты давления, при которых бы наблюдался структурный ОТ переход.

В настоящей работе влияние давления на структурные свойства  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  исследуются в рамках модели, описанной в первой части. Однако в условиях всестороннего сжатия равновесная кристаллическая структура должна находиться не из условия минимума энергии кристалла  $E(1)$ , а из условия минимальности термодинамического потенциала кристалла  $H = E + PV$ , где  $P$  — величина давления, а  $V$  — объем примитивной ячейки кристалла. Использование теоретической модели позволяет исследовать изменение структуры кристалла при всестороннем сжатии в диапазоне давлений, которые по тем или иным причинам не были получены экспериментально.

В соответствии с теорией фазовых переходов Ландау, структурный фазовый переход с изменением пространственной группы кристалла  $D_{4h}^{17}$  на  $D_{2h}^{18}$  описывается двухкомпонентным параметром порядка, причем только одна из его компонент отлична от нуля [17]. Величина параметра порядка оказывается пропорциональной значению угла поворота кислородных октаэдров.

На рис. 2 представлены для сравнения рассчитанные в нашей модели и определенные экспериментально величины угла поворота кислородных октаэдров  $\varphi$  в том диапазоне давлений, в котором проводились экспериментальные исследования. Как уже было отмечено выше, в работе [12] для кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  не было достигнуто давление, при котором бы наблюдался структурный фазовый переход. Поэтому авторами этой работы



**Рис. 3.** Зависимость рассчитанного угла поворота  $\varphi$  кислородных октаэдров от величины давления  $P$ . Квадраты — расчет, сплошная линия — аппроксимация по формуле (9), штриховая линия — экстраполяция рассчитанных данных в диапазоне  $0 \leq P \leq 0.6$  GPa по теории Ландау (см. текст).

величина критического давления, равная 7.2 GPa, была найдена в рамках теории фазовых переходов Ландау. Использование теории Ландау позволяет сделать вывод о том, что величина угла поворота кислородных октаэдров  $\varphi$  должна зависеть от приложенного давления  $P$  следующим образом:

$$\varphi \sim (P_c - P)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $P_c$  — величина критического давления. Результаты аппроксимации с использованием этой формулы для рассчитанных и экспериментальных значений углов поворота  $\varphi$  в диапазоне давлений от 0 до 0.6 GPa также показаны на рис. 2 в виде сплошных линий. Применение формулы для аппроксимации рассчитанных нами значений  $\varphi$  приводит к значению критического давления, при котором происходит структурный ОТ переход, равному 8.7 GPa.

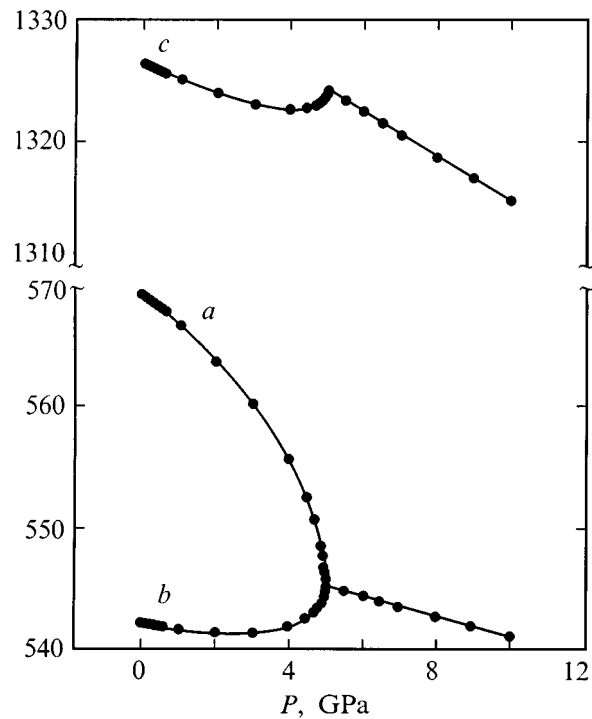
Однако расчеты кристаллической структуры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при давлениях, больших 0.6 GPa, дают несколько иную зависимость углов поворота кислородных октаэдров  $\varphi$  от давления (рис. 3). Критическое давление, при котором угол  $\varphi$  становится равным нулю и кристалл претерпевает структурный фазовый переход в тетрагональную фазу, оказывается равным 5.0 GPa. Кроме того, хотя общий

характер зависимости  $\varphi$  от давления сохраняется, т. е.

$$\varphi \sim (P_c - P)^\beta, \quad (9)$$

однако степень зависимости  $\beta$  уменьшается с 0.5 до 0.28. Таким образом, использование теории Ландау для экстраполяции значений угла  $\varphi$ , рассчитанных по формуле (8) в области давлений, далеких от критического, дает завышенную оценку величины критического давления  $P_c$ . Поэтому, с нашей точки зрения, величина  $P_c$ , приведенная в работе [12], также выше критического давления, которое было бы получено, если бы эксперименты проводились при более высоких давлениях.

Значительный интерес представляет исследование зависимости постоянных решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  от давления и сравнение характера этой зависимости в орторомбической и тетрагональной фазах (рис. 4). Прежде всего обращает на себя внимание нелинейность, а в случае постоянных решеток  $b$  и  $c$ , и немонотонность барической зависимости постоянных решеток в орторомбической фазе. Тот факт, что экспериментально получены линейные зависимости постоянных решеток от давления [12], может быть объяснен тем, что эксперименты были проведены в узкой области давлений и достаточно далеко от точки фазового перехода. Моделирование показывает, что нелинейный характер зависимости связан с существенно ангармоничной зависимостью термодинамического потенциала кристаллической решетки от смещений вершинных ионов кислорода и ионов лантана вдоль постоянной решетки  $a$ . Нелинейный характер



**Рис. 4.** Зависимости постоянных решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , в Å от давления  $P$  в орторомбической и тетрагональной фазах.

зависимости постоянных решетки от давления должен приводить к тому, что и другие физические свойства  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , по всей видимости, будут проявлять нелинейную барическую зависимость. В то же время интересно отметить, что объем примитивной ячейки уменьшается с ростом давления практически линейно за исключением небольшой области вблизи точки фазового перехода.

После перехода кристалла в тетрагональную фазу зависимость термодинамического потенциала от постоянных решетки и координат ионов внутри примитивной ячейки становится гармонической. Поэтому в тетрагональной фазе зависимости постоянных решетки от давления носят линейный характер, при этом постоянная  $c$  уменьшается с давлением почти в два раза быстрее, чем постоянная  $a$ . В то же время отношение  $c/a$  сохраняется практически постоянным и равным 2.43. Подобный тип зависимости для тетрагональной фазы хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми результатами [18]. Экспериментально постоянные решетки также линейно зависят от давления, а отношение  $c/a$  оказывается равным 2.48.

#### 4. Влияние допирования на структурные свойства $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

В случае рассматриваемого в настоящей работе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  сверхпроводимость наблюдается в области  $0.07 \leq x \leq 0.24$ , при этом максимальное значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, равное 38 К, достигается при  $x \approx 0.15$  [19]. Кроме того, допирование также меняет структурные свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  приводя к структурному фазовому переходу, аналогичному фазовому переходу под давлением. Например, согласно результатам работы [19], структурный ОТ переход происходит при  $T = 10$  К и  $x = 0.21$ .

В данной части работы представлены результаты исследования влияния как давления, так и степени допирования на структурные свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Моделирование равновесной кристаллической структуры  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  проводилось с использованием следующих приближений. Прежде всего, предполагалось, что примесные ионы  $\text{Sr}^{2+}$  расположены хаотически по подрешетке ионов лантана. Вследствие этого можно считать, что в примитивной ячейке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  при заданной концентрации примесных ионов  $x$  в позициях, где в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  находились ионы лантана, с вероятностью  $1-x$  находятся ионы  $\text{La}^{3+}$ , а с вероятностью  $x$  — ионы  $\text{Sr}^{2+}$ . Кроме того, известно, что при замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в кристалле образуются дырки, локализованные на ионах кислорода в плоскости  $\text{CuO}$ . Таким образом, можно считать, что с вероятностью  $1-x$  в позициях плоскостных кислорода находятся ионы  $\text{O}^{2-}$ , а с вероятностью  $x$  — ионы  $\text{O}^-$ . Подобное предположение позволяет сохранить электронейтральность кристалла при любом значении  $x$ . В результате, заряд иона, находящегося в позиции лантана, следующим образом

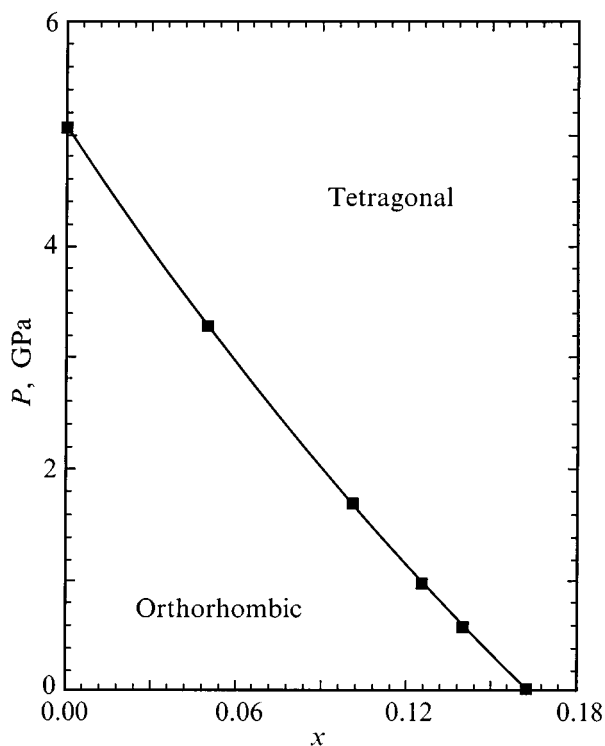


Рис. 5. Структурная фазовая диаграмма  $(P, x)$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

зависит от значения  $x$ :  $q = 3 - x$ , а заряд иона, находящегося в позиции плоскостного кислорода, следующим образом связан со значением  $x$ :  $q = x - 2$ . Кроме того, в зависимости от  $x$  должен меняться и потенциал близкодействующего межионного взаимодействия ионов, находящихся в позициях лантанов, с ионами кислорода. Эта зависимость может быть представлена следующим образом:

$$V_{\text{ion-O}} = (1-x)V_{\text{La-O}} + xV_{\text{Sr-O}}, \quad (10)$$

где каждый потенциал  $V$  описывает близкодействующее взаимодействие пары ионов (4), (5). Используя параметры потенциалов взаимодействия ионов лантана и стронция с ионами кислорода, полученные в данной работе и в работе [9], можно найти по формуле (10) усредненный потенциал.

Результаты моделирования кристаллической структуры  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  для разных значений концентрации  $x$  и давления  $P$  представлены на рис. 5 в виде фазовой диаграммы  $(P, x)$  относительно структурных свойств кристалла. Вид диаграммы во многом аналогичен экспериментально определенной в [12] структурной фазовой диаграмме  $(T, x)$ . Согласно полученным нами результатам, которые согласуются с данными эксперимента [19], введение примеси приводит, как и в случае всестороннего сжатия, к уменьшению угла поворота кислородных октаэдров и разницы между постоянными решеток  $a$  и  $b$ , а при достижении некоего критического значения концентрации примеси происходит структурный ОТ переход.

Однако из рис. 5 видно, что критическое значение  $x_c$ , соответствующее структурному фазовому переходу при атмосферном давлении, оказывается в нашем расчете равным 0.16, в то время как экспериментально установлено, что  $x_c = 0.21$ . На наш взгляд, это несоответствие связано с простотой используемой нами модели учета допирования кристалла. В частности, вполне возможно, что примесные ионы  $\text{Sr}^{2+}$  располагаются не хаотично в кристалле, а образуют кластеры, что безусловно должно оказывать влияние на структурные характеристики кристалла в целом. Кроме того, появление дырок должно приводить к экранированию кулоновского взаимодействия в плоскости  $\text{CuO}$ .

В заключение можно отметить, что предложенная модель расчета энергии кристалла с явным включением многочастичного ян-теллеровского вклада позволила достаточно хорошо описать структурные, колебательные и упругие свойства  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Используя данную модель, нам удалось прояснить происхождение структурной нестабильности кристаллической решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , приводящей к структурному фазовому переходу, а также исследовать влияние давления на структурные характеристики  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Кроме того, использование простой модели для описания допированного  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  дало возможность теоретически исследовать влияние степени допирования на структурные свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32130а).

## Список литературы

- [1] Н.М. Плакида. Высокотемпературные сверхпроводники. Международная программа образования. М. (1996). 288 с.
- [2] L. Pintschovius, J.M. Bassat, P. Odier, F. Gervais, G. Chevrier, W. Reichardt, F. Gompf. Phys. Rev. **B40**, 4, 2229 (1989).
- [3] S. Koval, R. Migoni, H. Bonadeo. J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 4, 4759 (1992).
- [4] M.S. Islam, M. Leslie, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, 2, L109 (1988).
- [5] S.L. Chaplot, W. Reichardt, L. Pintschovius, N. Pyka. Phys. Rev. **B52**, 10, 7230 (1995).
- [6] С.Ю. Шашкин, А.Е. Никифоров. ФТТ **29**, 10, 3133 (1987).
- [7] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **37**, 5, 1325 (1995).
- [8] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **38**, 11, 3446 (1996).
- [9] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **39**, 6, 1094 (1997).
- [10] D.V. Fil, O.I. Tokar, A.L. Shelankov, W. Weber. Phys. Rev. **B45**, 10, 5633 (1992).
- [11] V.Ya. Mitrofanov, A.E. Nikiforov, S.Yu. Shashkin. Solid State Commun. **104**, 9, 499 (1997).
- [12] H. Takahashi, H. Shaked, B.A. Hunter, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen. Phys. Rev. **B50**, 5, 3221 (1994).
- [13] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справ. руководство. Наука, М. (1986). 368 с.
- [14] S. Sugai. Phys. Rev. **B39**, 7, 4306 (1989).

- [15] Е.В. Безуглый, Н.Г. Бурма, И.Г. Колобов, В.Д. Филь, И.М. Витебский, А.Н. Книгавко, Н.М. Лавриненко, С.Н. Барило, Д.И. Жигунов, Л.Е. Сошников. ФНТ **21**, 1, 86 (1995).
- [16] N. Yamada, M. Ido. Physica **C203**, 2, 240 (1992).
- [17] Н.М. Плакида, В.С. Шахматов. СФХТ **6**, 4, 669 (1993).
- [18] M.J. Akhtar, C.R.A. Catlow, S.M. Clark, W.M. Temmerman. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, 4, L917 (1988).
- [19] P.G. Radaelli, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, B.A. Hunter, J.L. Wagner, B. Dabrowski, K.G. Vandervoort, H.K. Viswanathan, J.D. Jorgensen. Phys. Rev. **B49**, 6, 4163 (1994).