

Упорядочение кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с точки зрения теории Ландау

© А.Ю. Гуфан, Ю.М. Гуфан, Ю.В. Прус, Кейкичи Накамура

Северо-Кавказский научный центр высшей школы,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: gufan@gufan.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2000 г.
В окончательной редакции 27 марта 2000 г.)

Упорядочение кислорода в нестехиометрических составах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ рассмотрено в рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода. Показано, что возможно только десять типов однородного дальнего порядка, среди которых два соответствуют фазам ОI и ОII. Теория Ландау предсказывает, что заполнение кислородом вакантных позиций $2(f)D_{4h}^1$ должно идти по схеме, далекой от образования цепочек, но совместимой с известными фактами. Отмеченный сценарий заполнения вакансий кислородом ранее не обсуждался. Показано, что предсказываемые структуры могут быть экспериментально идентифицированы по спектрам ионов меди, а при идентификации дифрактограмм необходимо учитывать допустимые симметрией смещения ионов меди из centrosymmetric позиций в слое $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований и Japan Science Technology Corporation (JST) за финансовую поддержку работы.

Общепризнано, что упорядочение кислорода в составах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ существенно влияет на их удивительные электродинамические характеристики. Считаются установленными по крайней мере два разных типа упорядоченного распределения кислорода и вакансий в слое $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$, разделяющем слои BaO в этих соединениях со структурой слоистого перовскита [1] (здесь \Box — вакансия по кислороду). Для одного из упорядоченных распределений O– \Box по системе правильных точек $2(f)D_{4h}^1$ стехиометрическим считается состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7^1$ (фаза ОI с орторомбической симметрией). Считается, что в полностью упорядоченном состоянии структуры ОI кислород заполняет ровно половину системы правильных точек $(2f)D_{4h}^1$, образуя цепочки $\dots \text{Cu}(1)\text{OCu}(1)\text{O} \dots$, параллельные направлению большего периода в базисной плоскости орторомбической фазы. Принято считать [1,5–7], что установлен и второй тип упорядочения O– \Box . Он соответствует составам, близким к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ (фаза ОII). В ОII элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ удваивается вдоль a за счет чередования ориентированных вдоль b цепочек $\dots \text{OCu}(1)\text{OCu}(1) \dots$ и $\dots \text{Cu}(1)\Box\text{Cu}(1)\Box \dots$. Ряд экспериментов был интерпретирован как наличие серий других типов упорядоченных структур O– \Box , соответствующих предполагаемой стехиометрии состава слоя [1,5,6,8–12]. Однако достоверными можно признать только заключения об усредненной по объему образца разности плотности заселения кислородом правильных систем точек с координатами $(1/2 \ 0 \ 0)$ и $(0 \ 1/2 \ 0): \varphi$ [1,3,6,13–14]. Разность заселенностей этих позиций можно установить потому, что в дифракто-

граммах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ присутствуют неперекрывающиеся рефлексы разной четности по h и k , разность интенсивностей которых пропорциональна φ . Поэтому теоретические работы, предсказывающие возможную тонкую структуру равновесных упорядоченных состояний кислород–вакансия при заданных φ и y в слоях $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$, играют принципиальную роль.

Теорий упорядочения O– \Box в слоях $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$ предложено много [7–12,15]. Большая часть из них основана на учете только парных взаимодействий и только в первых трех координационных сферах [8–9,11,15]. Далее отмечено, что этого не может быть достаточно, чтобы установить стабильность фазы ОII по отношению к гетерофазным флуктуациям [16,17]. В ряде работ строится феноменологическая теория упорядочения кислород–вакансия [7,8,11]. Однако исходные модели [7] полностью игнорируют присутствие атомов меди в структуре. Данное обстоятельство обусловило то, что элементарная ячейка в моделях структуры слоя $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$, согласно [7], содержит один эффективный атом $(\Box_{1-x}\text{O}_x)$, а не два, как это следует из реальной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

Далее развита феноменологическая теория Ландау упорядочения кислорода в слоях $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$, основанная на общепринятых представлениях о структуре фаз ОI и ОII. Как известно, в теории Ландау равновесные энергии фаз, индуцируемых одним неприводимым представлением, т. е. одним параметром порядка (одним ПП), разнятся только за счет величины феноменологических коэффициентов, стоящих при высоких (выше второй) степенях ПП [18]. Поскольку в случае неперекрывающихся упорядоченных компоненты ПП являются линейными функциями вероятностей заполнения кислородом тех или иных позиций в решетке, то слагаемые потенциала Ландау высокой степени соответствуют трех-, четырех- и более многочастичным эффективным взаимодействиям.

¹ Заметим, что структура нераспадающихся твердых растворов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, обозначаемая по каталогам как 1212 [2], устойчива только в пределах $0.07 \leq y \leq 0.955$ [3,4]. Говоря о структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, имеют в виду структуру составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с $0.07 < y < 0.15$.

ям [16,17,19]. Поскольку многочастичные взаимодействия слабее парных, то следует признать, что наиболее близкие по энергиям типы упорядочения описываются одним неприводимым представлением или одним ПП. Однако подчеркнем, что учет второго ПП, если он возникает как несобственный, необходим, так как иначе теряется связь между феноменологией и микроскопической теорией [17].

План статьи будет следующим. Сначала определяются все возможные ПП, которые могут привести к сверхструктуре, характерной для фазы ОП. Затем устанавливается связь между ПП Ландау и вероятностями заселения тех или иных доступных для кислорода позиций в расширенной ячейке структуры слоя $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$. После этого перечисляются все возможные упорядочения кислород-вакансия, которые могут протекать, как переходы второго рода из неупорядоченного состояния.² Затем теоретико-групповой метод перечисления стабильных фаз позволяет установить и те фазы, равновесные свободные энергии которых слабо отличаются от энергий фаз, в которые возможен переход второго рода. Это различие в энергиях возникает только за счет многочастичных взаимодействий. В заключение обсуждается вопрос о возможной экспериментальной идентификации фаз.

1. Структура ПП

Симметрия $YBa_2Cu_3O_6$ указывает, что упорядочение кислорода в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$, соответствующее орторомбической фазе ОП, определяется двухлучевой звездой вектора $\mathbf{k}^{(1)}$ — точка X зоны Бриллюэна (ЗБ) группы D_{4h}^1

$$\mathbf{k}^{(1)} = \mathbf{i}(\pi/|a|) \quad \mathbf{k}^{(2)} = \mathbf{j}(\pi/|b|). \quad (1)$$

Здесь a и b — векторы трансляций элементарной ячейки вдоль $x(\mathbf{i})$ и $y(\mathbf{j})$. Расширенная ячейка включает восемь позиций, равновероятно заселенных атомами кислорода в тетрагональной фазе. Из (1), согласно [16,17], следует, что в микроскопической теории, полностью отражающей симметрию задачи, должны быть учтены взаимодействия не менее, чем в пяти координационных сферах. Выберем начало декартовой системы координат в одном из атомов меди и пронумеруем позиции $2(f)$ в расширенной ячейке тетрагональной фазы

$$\begin{aligned} 1 &— (\tau \ 0 \ 0); \quad 2 &— (0 \ \tau \ 0); \quad 3 &— (-\tau \ 0 \ 0); \\ 4 &— (0 \ -\tau \ 0); \quad 5 &— (\tau \ 2\tau \ 0); \quad 6 &— (2\tau \ \tau \ 0); \\ 7 &— (-\tau \ 2\tau \ 0); \quad 8 &— (2\tau \ -\tau \ 0). \end{aligned} \quad (2)$$

² В работах, в которых подчеркивается, что они выполнены на однородных образцах, утверждается об отсутствии признаков перехода первого рода между тетрагональной и орторомбической фазами $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, как при достижении орторомбического состояния с изменением температуры [20], так и при изменении концентрации кислорода [3,4,6].

В (2) и далее используются обозначения Ковалева [21]: в тетрагональной фазе $|a| = |b| = 2\tau$. Обозначим вероятность того, что кислород занимает положение номер i из (2), P_i . Зависимость потенциала Ландау Φ от P_i можно установить, используя линейные комбинации P_i ($i = 1, \dots, 8$), образующие базисы для неприводимых представлений группы D_{4h}^1 . Следующие линейные комбинации P_i образуют базисы для представлений T_i группы D_{4h}^1 , характеризуемых $\mathbf{k}^{(1)}$ и $\mathbf{k}^{(2)}$ (1), $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{k} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ (X -, F - и R -точки ЗБ [21])

$$\begin{aligned} \chi_1(T_1) &= (P_2 + P_4 - P_6 - P_8)/2, \\ \chi_2(T_1) &= (P_1 + P_3 - P_5 - P_7)/2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \eta_1(T_2) &= (P_1 - P_3 + P_5 - P_7)/2, \\ \eta_2(T_2) &= (P_2 - P_4 + P_6 - P_8)/2, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Psi_1(R) &= (P_1 - P_3 - P_5 + P_7)/2, \\ \Psi_2(R) &= (P_2 - P_4 - P_6 + P_8)/2, \end{aligned} \quad (5)$$

$$8^{1/2}c = (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8)/8^{1/2}, \quad (6)$$

$$8^{1/2}\varphi = (P_1 - P_2 + P_3 - P_4 + P_5 - P_6 + P_7 - P_8)/8^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь $c = 1 - y$ — концентрация кислорода в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$, а φ — усредненная разность вероятностей заполнения позиции $(0 \ 1/2 \ 0)$ и $(1/2 \ 0 \ 0)$. Потенциал Ландау зависит от семи перечисленных выше линейных комбинаций P_i (3)–(5), (7) через 19 полиномов, образующих целый рациональный базис векторных инвариантов группы $L(D_{4h}^1)$,

$$\Psi_1^2 + \Psi_2^2; \quad \Psi_1^2 \cdot \Psi_2^2; \quad (\Psi_1^2 - \Psi_2^2)\varphi, \quad (8)$$

$$\chi_1^2 + \chi_2^2; \quad \chi_1^2 \cdot \chi_2^2; \quad (\chi_1^2 - \chi_2^2)\varphi, \quad (9)$$

$$\eta_1^2 + \eta_2^2; \quad \eta_1^2 \cdot \eta_2^2; \quad (\eta_1^2 - \eta_2^2)\varphi, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Psi_1\chi_2\eta_1 + \Psi_2\chi_1\eta_2; \quad \Psi_1^3\chi_2\eta_1 + \Psi_2^3\chi_1\eta_2, \\ \Psi_1\chi_2^3\eta_1 + \Psi_1\chi_1^3\eta_2; \quad \Psi_1\chi_2\eta_1^3 + \Psi_2\chi_1\eta_2^3, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} (\Psi_1\chi_2\eta_1 - \Psi_2\chi_1\eta_2)\varphi; \quad \Psi_1\Psi_2\chi_1\chi_2\eta_1\eta_2; \\ \Psi_1^2\chi_1^2 + \Psi_2^2\chi_2^2, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\Psi_1^2\eta_1^2 + \Psi_2^2\eta_2^2; \quad \chi_1^2\eta_1^2 + \chi_2^2\eta_2^2; \quad \varphi^2. \quad (13)$$

На основе вида инвариантов (8)–(13), согласно [17], получаем.

1) Упорядочение, определяемое собственным (ведущим) ПП φ , при переходах второго рода не может вызвать дополнительных несобственных упорядочений, хотя и наиболее существенно влияет на устойчивость фаз относительно гетерофазных флуктуаций, определяемых другими ПП.

2) Упорядочения, определяемые любым из собственных ПП (Ψ_1, Ψ_2), (χ_1, χ_2) или (η_1, η_2), характеризуются одинаковыми фазовыми диаграммами.

3) В двух из трех фаз, индуцируемых одним из двухкомпонентных ПП (3)–(5), возникает дополнительное несобственное упорядочение, описываемое φ (см. далее).

4) Если упорядоченная фаза индуцирована только одним двухкомпонентным ПП (а при одном переходе второго рода всегда возникает только один ПП), то второй двухкомпонентный ПП не может возникнуть как несобственный. Однако взаимодействие со вторым двухкомпонентным ПП, даже если он в равновесии равен нулю, определяет устойчивость упорядоченной фазы относительно гетерофазных флуктуаций. Это следует, в частности, из вида первых трех инвариантов (13) [17].

5) Если упорядочение определяется двумя двухкомпонентными ПП, то в некоторых фазах может быть индуцирован и третий двухкомпонентный ПП.

2. Фазовая диаграмма и упорядоченные фазы

Однокомпонентный ПП φ может индуцировать только одну упорядоченную фазу. Двухкомпонентные ПП определяют одинаковые группы L [17]. Следовательно, фазовые диаграммы для всех трех двухкомпонентных ПП подобны и содержат по четыре фазы разной симметрии включая высокосимметричную. Симметрии упорядоченных фаз характеризуются следующими соотношениями между компонентами ПП: 1) $\xi_2 = 0$; $\xi_1 \neq 0$; 2) $\xi_1^2 = \xi_2^2$; 3) $\xi_1 \neq 0$; $\xi_2 \neq 0$. Здесь и далее в каждом из трех вариантов ПП ξ_i обозначает либо Ψ_i , либо χ_i , либо η_i . Для того, чтобы потенциал Ландау описывал все три низкосимметричные фазы, он должен быть, согласно (8)–(13), не ниже восьмой степени по компонентам ПП [17]. Из этого следует, что в микроскопической теории по крайней мере некоторые из "восьмичастичных" взаимодействий существенно определяют спектр элементарных возбуждений вблизи области существования фазы 3. Далее будем предполагать, что все феноменологические параметры, описывающие взаимодействие между ПП "малы". Потенциал Ландау, согласно [8–13], имеет вид

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + 4b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + 4c_{12} I_1 I_2 + 4c_{112} I_1^2 I_2 + \alpha(\xi_1^2 - \xi_2^2)\varphi + \beta\varphi^2. \quad (14)$$

Здесь $I_1 = (\xi_1^2 + \xi_2^2)$, $I_2 = \xi_1^2 \xi_2^2$, а малость параметров взаимодействия предполагает, что $4\beta a_2 \gg \alpha^2$.

Полагая (кроме необходимой глобальной минимальности (14)) $a_2 > 0$, $a_2 + 4b_1 > 0$, получим фазовую диаграмму (рис. 1). Для описания фазовой диаграммы $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, как будет видно из дальнейшего, достаточно ограничиться разложением $a_1(b_1)$, сохраняя степень полинома $a_1(b_1)$ третьей. Для грани-

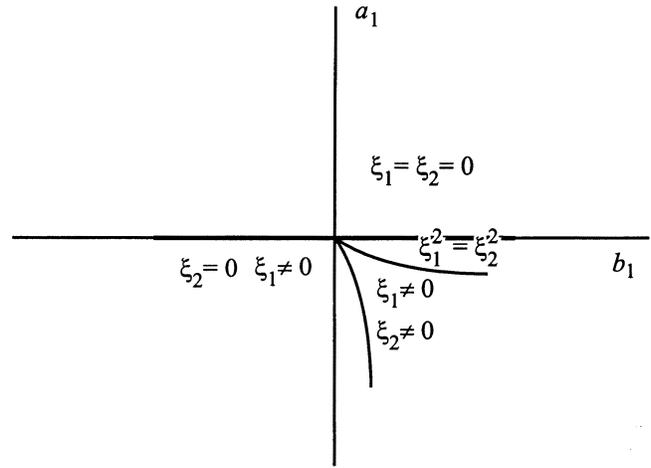


Рис. 1. Фазовая диаграмма, соответствующая неравновесному потенциалу (14), вблизи линии перехода тетрагональная–орторомбическая фазы. Обозначения фаз соответствуют тексту раздела 2.

цы фаз 1 и 3 получаем

$$a_1 = 2a_2/c_{12}b_1' + (2a_2c_{112} - 3a_3c_{12})/c_{12}^3b_1'^2 + [4a_2c_{112}^2/c_{12}^5 - 62a_3c_{112}/c_{12}^4 + 4a_4/c_{12}^3]b_1'^3. \quad (15)$$

Здесь $b_1' = b_1 - \alpha^2/4\beta$. Аналитическая запись границы фаз 2 и 3 будет точно такой же, но c_{112} следует заменить на $(c_{112} + b_2/8)$. Откуда очевидно, что $b_2 \neq 0$ определяет существование фазы 3.

Все десять возможных структур фаз, индуцируемых одним ПП, изображены на рис. 2. Треугольники, квадраты, кружочки и крестики на рис. 2 ($a-j$) символизируют то, что доступные кислороду позиции, отмеченные одним знаком при заданном упорядочении, имеют одинаковую вероятность быть заселенными кислородом при любой его концентрации. Максимально упорядоченная структура, индуцированная собственным ПП φ (выбираем домен $\varphi > 0$), возникает при $c = 1/2$. Именно такая структура идентифицирована в составах $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при $y \approx 0.1$ ($c \approx 0.45$).

Строение слоя $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$ при ведущем ПП Ψ и условии $\Psi_1 = \Psi_2$ (рис. 2, c) тоже характеризуется заполнением цепочек, но расположенных вдоль направления $x = y$. На рис. 2, f и i можно рассматривать цепочки вдоль направления элементарных трансляций в квадратной решетке. Они одинаково чередуются по типу заполнения позиций кислородом в перпендикулярном направлении с периодом 4τ . При максимальном упорядочении, достигаемом при $\chi_1 = \chi_2 = 2c$, периодичность цепочек следующая: ... пустая, полупустая, заполненная, полупустая. ... Обе структуры (рис. 2, f, i) характеризуются $\varphi = 0$. Это означает, что в экспериментах, измеряющих усредненную разность заселенностей

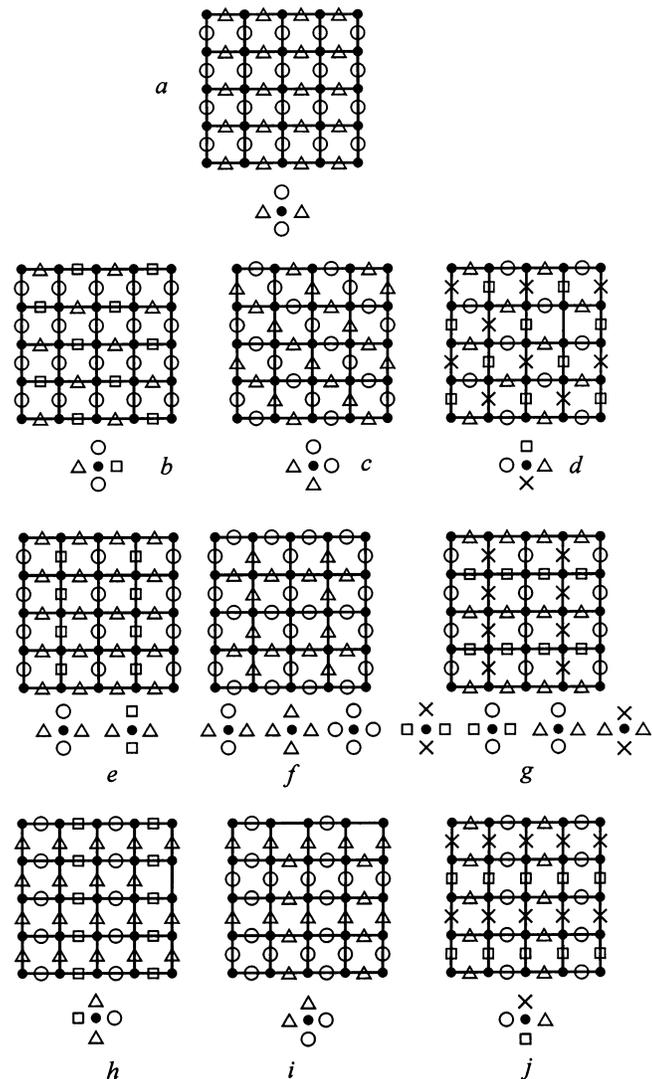


Рис. 2. Структуры упорядоченных состояний кислород-вакансия в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$, достигаемые переходами второго рода (*a, b, c, e, f, h, i*) и близкими к ним по энергиям (*d, g, j*); ● — медь; □, ○, △, × — позиции $2(f)D_{4h}^1$ с разной вероятностью доступные кислороду при заданном типе упорядочения. Соответствие упорядочений компонентам ведущих ПП (3)–(5), (7) следующее: *a* — φ ; *b* — $\Psi_1 \neq 0$; *c* — $\Psi_1^2 = \Psi_2^2 \neq 0$; *d* — $\Psi_1 \neq 0, \Psi_2 \neq 0$; *e* — $\chi_1 \neq 0$; *f* — $\chi_1^2 = \chi_2^2 \neq 0$; *g* — $\chi_1 \neq 0, \chi_2 \neq 0$; *h* — $\eta_1 \neq 0$; *i* — $\eta_1^2 = \eta_2^2 \neq 0$; *j* — $\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0$. Под каждой структурой изображены кластеры (медь-ближайший кислород), встречающиеся в структуре.

позиции $(1/2 \ 0 \ 0)$ и $(0 \ 1/2 \ 0)$ в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, такое упорядочение кислорода вообще не проявится, но должно приводить к сверхструктурным рефлексам.

Заметим, что среди ранее предлагавшихся теорий упорядочения кислорода в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$, есть и чисто феноменологическая [7], использовавшая тот же математический аппарат (предложенный одним из авторов данной работы [16–19]), что и мы. Однако

авторы [7] сделали предположение, что наличие ионов меди в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$ при построении теории упорядочения кислорода можно не учитывать. Это предположение позволило им выбрать примитивную ячейку слоя в 2 раза меньшей площади, чем это сделано в предлагаемой нами теории. Формально это упростило выкладки, но привело к двум принципиально неправильным выводам. 1) Для авторов [7] пары упорядоченных структур, изображенные на рис. 2, *e, h, f* и *i, g* и *j*, представляются идентичными, т.е. имеющими одинаковое строение и взаимное расположение (чисто кислородных) цепочек. 2) Согласно [7], упорядочение, изображенное на рис. 2, *a*, соответствует мультипликации площади ячейки, т.е. должно проявляться в возникновении сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах. Последний результат не только противоречит выводам предлагаемой нами более полной теории, но и всем известным нам экспериментам.

3. Ограничения на компоненты параметра порядка

Величина компонент ПП, описывающих фазы на рис. 2, *a–j*, определяется уравнениями состояния, следующими из неравновесного потенциала (14), а их зависимость от внешних условий определяется зависимостью феноменологических параметров от T и y . Однако так как $0 \leq P_i \leq 1$, то возникают чисто “геометрические” ограничения на область в пространстве (φ, ξ_1, ξ_2) , в которой могут находиться решения уравнений состояния, имеющие физический смысл. Так, при упорядочениях в фазах, изображенных на рис. 2, *a, c, f* и *i*, отличные от нуля компоненты ПП: φ ; $\Psi_1 = \Psi_2$; $\chi_1 = \chi_2$; $\eta_1 = \eta_2$ могут быть только меньше 0.5. Фазы, которые описываются двумя компонентами разных ПП: Ψ_1 и φ ; χ_1 и φ ; η_1 и φ , (рис. 2, *b, e* и *h*) на плоскостях (φ, ξ) , характеризуются областями изменения компонент ПП, форма которых зависит от концентрации кислорода в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$. Так, если $c < 1/4$ ($y > 0.5$), то для домена с $\Psi_1 > 0$ область, физически доступная для φ и Ψ_1 на плоскости с декартовыми координатами $(\varphi, \Psi_1/2)$, представляет собой треугольник с вершинами в точках $(-c, 0)$; $(c, 0)$; $(c, 2c)$. Учитывая, что $c < 1/4$, получаем ограничение $-1/4 < \varphi < 1/4, \Psi_1/2 \leq 1/2$. При $c > 1/4$ область физических значений φ и Ψ_1 на плоскости $(\varphi, \Psi_1/2)$ — пятиугольник, вершины которого расположены в точках $(-c, 0)$; $(1/2 - c, -1/2)$; $(c, 2c - 1)$; $(c, 1 - 2c)$; $(1/2 - c, 1/2)$. Таким образом, и при самой высокой концентрации кислорода, достижимой в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$ $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, значения обеих компонент ПП φ и $1/2\Psi_1$ не превышают 1/2. Это и есть малость компонент ПП, определившая справедливость (15).

Интересен также предсказываемый теорией характер заполнения кислородом систем правильных точек в упорядоченной структуре по мере роста его концентрации в

слое. Так, предположим, что ведущий ПП Ψ_1 и $c < 1/4$. Ограничимся пределом достаточно низких T , при которых упорядочение близко к максимально возможному при заданной концентрации c , и пусть $\alpha < 0$. При этих предположениях развитая выше теория предсказывает, что весь кислород распределяется только по позициям 1 и 7(2), причем $P_1 = P_7 = 4c$. Остальные позиции остаются пустыми. При $c > 1/4$ начинают заполняться позиции 2, 4, 6 и 8, причем $P_2 = P_4 = P_6 = P_8 = (2c - 1)/2$. Аналогично при ведущем ПП χ_1 и $c < 1/4$, при максимально возможном χ и при $\alpha > 0$ сначала заполняются позиции 2 и 4(2), а при $c > 1/4$ — 1, 3, 5 и 7. Позиции 6 и 8 остаются пустыми вплоть до предельного для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ заполнения кислородом вакансий в слое $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$, соответствующего ($c = 0.465$). Если реализуется упорядочение типа изображенного на рис. 2, *h*, то сначала заполняются позиции 1 и 5, а позиции 3 и 7 при полном упорядочении остаются пустыми при любой концентрации кислорода, сохраняющей структуру 1212 ($1 \geq y \geq 0.07$).

4. Экспериментальная идентификация фаз

Только два варианта структур, изображенных на рис. 2, считаются идентифицированными на фазовой T - y диаграмме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Структура, изображенная на рис. 2, *a* называется ОИ и существует вблизи $c \approx 0.5$ [1]. Зависимость $\varphi^2(T)$ по ряду работ [13,14,22] действительно выявляет, что наиболее вероятно упорядочение ОИ описывается собственными ПП φ (рис. 3). Структура 2*e* при $y > 0.5$ соответствует фазе ОП. Однако изменения структуры 2*e* по мере увеличения концентрации кислорода, предсказываемые развитой на основе (14) теорией, уже существенно отличаются от обсуждавшихся ранее при интерпретации эксперимента [1,5,6-8,10-12,15]. Выбор можно было бы сделать на основании эксперимента, так как структура 2*e* предполагает наличие несобствен-

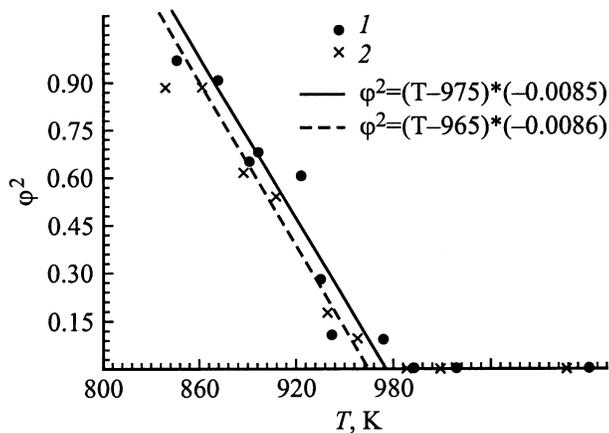


Рис. 3. Зависимость квадрата степени "среднего" упорядочения кислорода по позициям 2(*f*) D_{4h}^1 от температуры. 1 — [14], 2 — [13].

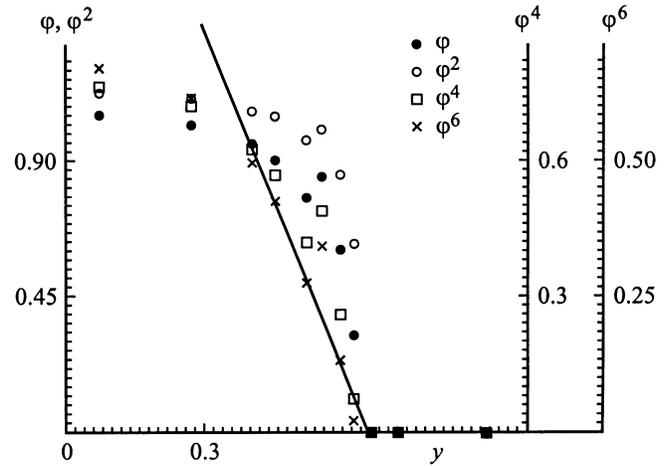


Рис. 4. Зависимость различных степеней $\varphi = [n(0 \ 1/2 \ 0) - n(1/2 \ 0 \ 0)] / (1 - y)$ от нестехиометрии по кислороду в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [3].

ного ПП φ , который поддается прямому измерению при структурных исследованиях. Однако измеренных зависимостей $\varphi(T)$ при $y \leq 0.5$ ($c \leq 0.25$) нам неизвестно, и они не дали бы различий между структурами 2*b*, *e* и *h*. Зависимость средней степени заселенности позиций $(\tau \ 0 \ 0)$ и $(0 \ \tau \ 0)$ от y определялась в [3,13,14]. Обработанные нами данные [3] (рис. 4) приводят к выводу, что вблизи $y_0 \approx 0.65$ $\varphi \sim (y_0 - y)^6$. Этот факт требует отдельного исследования.

Приложение 1. Теория Ландау о структуре слоя $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$

В связи с тем, что слой $\text{Cu}(1)(\text{O}_x\Box_{1-x})_2$ встречается во многих ВТСП материалах, обратим внимание на одну ранее не рассматривавшуюся возможность идентификации однородных упорядоченных состояний кислороддефицитных структур этого слоя, предсказываемых теорией Ландау (рис. 2). Под каждым из рис. 2, *a-j* изображены различные варианты кластеров: ион меди с ближайшим кислородным окружением, встречающимся при данном типе упорядочения. Взаимную ориентацию этих кластеров в структуре легко определить по рисунку. Поскольку ион меди — парамагнитный, а ядро Cu — мессбауэровское, то по соответствующим спектрам можно разделить все десять структур.

Так, в структурах 2*a*, *e*, *f* и *g* разложение кристаллического поля на ионах меди по мультиполям начинается с квадруполья. Кристаллические поля кластеров на рис. 2, *b*, *c*, *d*, *h*, *i* и *j* содержат и дипольную составляющую, определенным образом ориентированную по отношению к решетке кристалла. В структурах с дипольным полем на Cu: 1) будут упорядоченно располагаться не только электронные плотности ионов меди (как, например, это было обнаружено в родственном по структуре

перовските [23]); 2) ионы Cu будут смещены из центросимметричной позиции по отношению к ближайшему кислородному окружению. Поскольку нам неизвестно ни одной работы, в которой бы при уточнении структуры $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ по дифрактограммам рассматривались модели с асимметричным смещением ионов меди в слое $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$, то кратко приведем более строгое доказательство необходимости существования этого эффекта. Пронумеруем четыре иона меди в расширенной ячейке, согласно (П1),

$$\begin{aligned} 1 & - (0 \ 0 \ 0); & 2 & - (2\tau \ 0 \ 0); \\ 3 & - (2\tau \ 2\tau \ 0); & 4 & - (0 \ 2\tau \ 0). \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

Возможное упорядочение электронной плотности заряда на позициях 1–4 (П1) описывается тремя функциями

$$R(T_1) = (f_1 - f_2 - f_4 + f_3)/2, \quad (\text{П2})$$

$$X_1(T_1) = (f_1 - f_2 + f_3 - f_4)/2;$$

$$X_2(T_1) = (f_1 + f_2 - f_4 - f_3)/2. \quad (\text{П3})$$

Прописные латинские буквы в обозначении функций ((П2)–(П3)) соответствуют точке зоны Бриллюэна D_{4h}^1 , а нижний индекс T_i — номеру неприводимого представления по [21], базис для которого образует данная функция; f_i — сферические симметричные распределения электронной плотности, отличные от нуля вблизи позиций i из (П1). По [17,21] получаем, что перераспределение заряда (т.е. упорядочение валентных состояний) должно наблюдаться в структурах, изображенных на рис. 2, *e, f* и *g*. "Слабое" упорядочение заряда на местах меди, пропорциональное взаимодействиям с третьей координационной сферой, должно наблюдаться на рис. 2, *b, c, d* и *h, i, j*.

Смещения атомов меди в плотности слоя $Cu(1)(O_x \square_{1-x})_2$ описываются восемью функциями $V_i(T_j)$, симметрия которых совпадает с симметрией произведения функций (П2–П3) на компоненты вектора смещений в плоскости.

$$\begin{aligned} (V_1(\Gamma); V_2(\Gamma)) - E_u(\Gamma); (V_1(R); V_2(R)) - E(R); \\ (V_1(X_1); V_2(X_2)) - T_2(X); (V_1(X_2); V_2(X_1)) - T_2(X). \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

Сравнивая с (3)–(5), (7), получаем, что определенного типа смещения атомов меди из симметричных позиций должны оказаться пропорциональны ведущему ПП в структурах, изображенных на рис. 2, *b–d*; 2, *h–j*.

Список литературы

[1] Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, Г.В. Базуев, А.А. Евдокимов. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Наука, М. (1990). 239 с.

[2] H. Shaked, P.M. Keane, J.C. Rodriguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen. Crystal Structures of High-Tc Superconducting Copper-Oxides. Mat. Sci. Division Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA (1994). 72 p.

[3] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok. Phys. Rev. **B4**, 14, 1863 (1990).

[4] Jinhua Ye, Keikichi Nakamura. Phys. Rev. **B48**, 10, 7554 (1993).

[5] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, jr, L.W. Rupp, jr. Physica **C165**, 419 (1990).

[6] P. Bulet, P. Bourges, J. Bossy, E. Elkaim, J.Y. Henry, J.P. Lauriat, V.P. Plakhty, L.P. Regnault, J. Schweizer, Y. Sidis, C. Vettier, F. Yakhou. Journal of Superconductivity **9**, 4, 357 (1996).

[7] K.B. Blagoev, L.T. Wille. Phys. Rev. **B48**, 9, 6588 (1993).

[8] D. de Fontaine, L.T. Wille, S.C. Moss. Phys. Rev. **B36**, 10, 5709 (1987).

[9] G. Ceder, M. Asta, D. de Fontain. Physica **C177**, 1/3, 106 (1991).

[10] A.A. Aligia, J. Garces. Phys. Rev. **B49**, 1, 524 (1994).

[11] S. Semenovskaya, A.G. Khachatryan. Phys. Rev. **B46**, 10, 6511 (1992).

[12] A.G. Panfilov, A.I. Rykov, S. Tajima, A. Yamanaka. Phys. Rev. **B58**, 18, 12459 (1998).

[13] Keikichi Nakamura, Keiichi Ogawa. Jap. J. of Appl. Phys. **27**, 4, 577 (1987).

[14] J. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, Ivan K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, M.S. Kleefisch. Phys. Rev. **B36**, 7, 3608 (1987).

[15] V.E. Zubkus, E.E. Tornau, S. Lapinskas, P.J. Kundrotas. Phys. Rev. **B43**, 16, 13112 (1991).

[16] Ю.М. Гуфан, В.П. Дмитриев. ФММ **53**, 3, 447 (1982); **53**, 5, 852 (1982).

[17] Ю.Ф. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 302 с.

[18] Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко. ЖЭТФ **63**, 5, 1909 (1972); **69**, 4, 1428 (1975).

[19] Ю.М. Гуфан, В.П. Дмитриев. Кристаллография **25**, 1, 14 (1980).

[20] P.P. Freitas, T.S. Plaskett. Phys. Rev. **B36**, 10, 5723 (1987).

[21] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 367 с.

[22] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, A. Umezawa, L.J. Nowicki, A.P. Paulikas. Phys. Rev. **B36**, 10, 5371 (1987).

[23] Y. Murakami, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka. Phys. Rev. Lett. **81**, 3, 582 (1998).