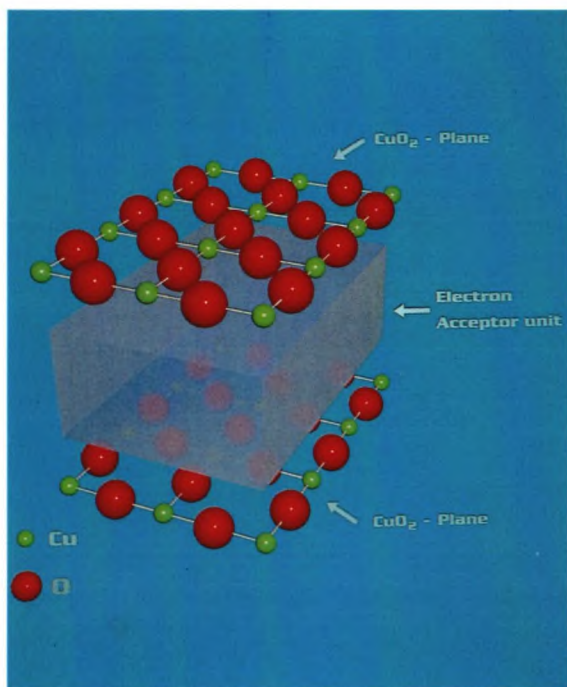


På sporet af iltens rolle i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superledere

Niels Hessel Andersen

Afdelingen for Faststoffysik, Forskningscenter Risø

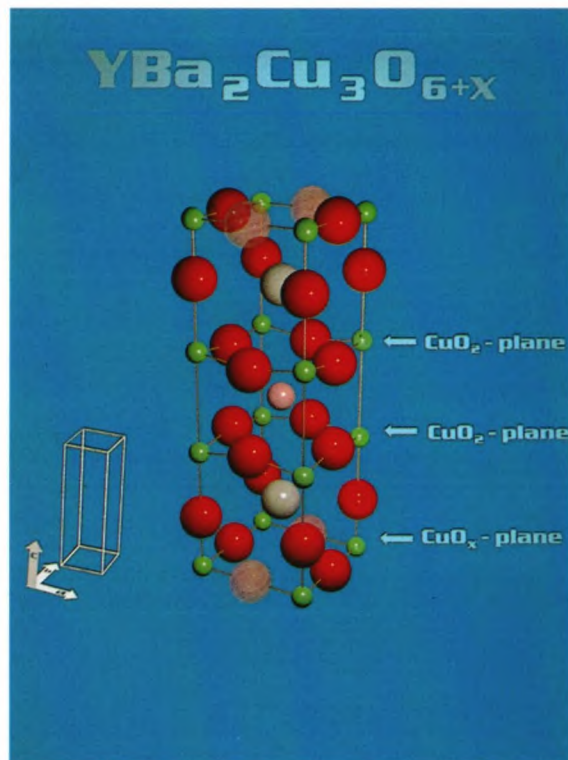
Det er nu velkendt, at det karakteristiske for alle høj T_c superledere er de superledende CuO_2 planer og tilstedeværelsen af passende elektron acceptor enheder, som skaber "huller" i disse planer. Disse to nødvendige strukturelle komponenter er vist skematisk i figur 1. Resultatet af denne hul-doping er, at kobber atomerne i de superledende CuO_2 planer får en formel valens, som er større end to. I mange af høj T_c materialerne har man imidlertid observeret, at T_c stiger med hul-koncentrationen op til en vis grænse, hvorefter den kritiske temperatur aftager og superledningen efterhånden forsvinder. Denne viden danner grundlaget for de forsøg, der gøres på at fremstille nye høj T_c materialer med endnu højere kritisk temperatur.



Figur 1. Skematisk beskrivelse af de strukturelle komponenter i høj T_c superledere, bestående af de superledende CuO_2 planer og elektron acceptor enheden, som skaber de for superledningen nødvendige huller i disse planer.

Hul-doping, som er nødvendig for superledningen, frembringes i høj T_c materialerne på samme måde som i halvlederindustrien, nemlig ved passende substitutioner med elektron acceptorer. For eksempel kan man erstatte lidt lanthan i La_2CuO_4 med barium eller strontium og derved frembringe superledningen. Iltindholdet i materialerne viste sig snart at have afgørende betydning for superledningen, men det er først inden for de senere år, at det er lykkedes at konstruere en simpel model, der forbinder iltindholdet med den kritiske temperatur for superledning

i et af de nye superledende materialer. Denne artikel handler om denne simple model, som er blevet udarbejdet i et samarbejde mellem Afdelingen for Faststoffysik på Risø og Fysisk-Kemisk Institut på Danmarks Tekniske Universitet.



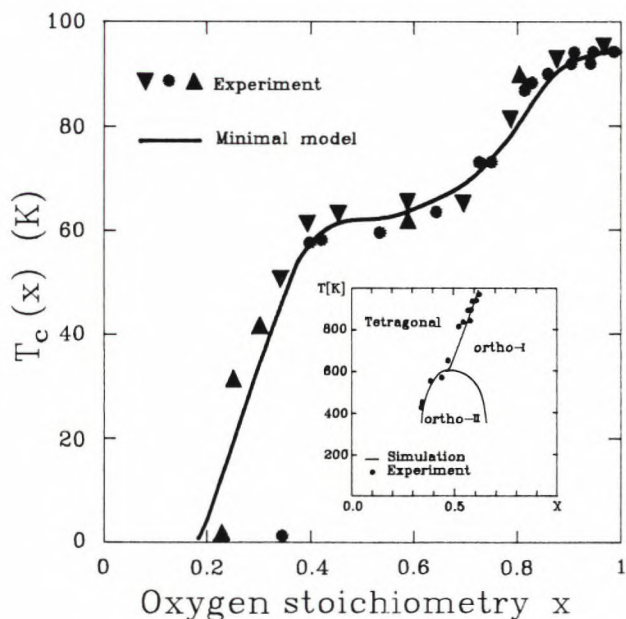
Figur 2. Den krystallografiske enhedscelle af høj T_c superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Farvekoderne er på atomerne er: Cu (grøn), ilt (rød), barium (grå) og yttrium (pink). Krystalstrukturen indeholder to superledende CuO_2 planer og en CuO_x basalplan pr. enhedscelle. CuO_x basalplanen er en elektron acceptor enhed (jvnfr. figur 1), som skaber de for superledningen nødvendige huller i CuO_2 planerne. Den variable mængde af ilt er placeret på iltpositionerne i CuO_x basalplanen. I de orthorhombisk ordnede faser er kun iltpositionerne på b -aksen besat; i den tetragonale uordnede fase er iltpositionerne på a -aksen (gennemsigtig rød) og på b -aksen ligeligt besat. BaO og Y lagene giver ikke anledning til ladningsoverførsler, men bidrager til at stabilisere strukturen.

Betydningen af iltmængden blev først observeret i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, som kan omdannes fra at være superledende med $T_c = 93\text{K}$ for $0.8 < x < 1.0$ til at være en magnetisk isolator for $0 < x < 0.35$. De superledende egenskaber af de fleste systemer er påvirket af iltindholdet. F.eks. kan man gøre lanthan-kobber-oxiden superledende ved at ilte den i stedet for at substituere med barium og strontium. Problemet er, at dette kun kan gøres

ved specielle kemiske metoder eller under anvendelse af meget store iltryk. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ er i denne henseende et ideelt materiale, fordi det kan præpareres med de mulige iltstøkiometrier, $0 < x < 1$, ved anvendelse af iltpartialtryk på 1 bar og derunder. Det er derfor velegnet som modelsystem til studier af de grundlæggende mekanismer bag høj T_c superledningen, der trods otte års ihærdig forskning endnu ikke er kendt. Det skal endvidere bemærkes, at den strukturelle iltorden, som vil blive diskuteret i det følgende, har en kvasi-to-dimensionel karakter. Derfor er dette stof også populært blandt statistisk-mekanikere, som gerne vil arbejde med lav-dimensionale systemer med magnetiske egenskaber. Endelig er der en stærk teknologisk og kommerciel interesse i at studere egenskaberne ved $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, fordi det kan gøres superledende ved kvælstofs kogepunkt (77K).

I $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ findes der for hver formelenhed og i hver enhedscelle to superledende CuO_2 planer med et mellemliggende lag af yttrium atomer, som vist i figur 2 (og på forsiden af dette nummer). Yttrium atomerne optræder som Y^{+3} ioner, og de er neutrale i forhold til dannelsen af den superledende tilstand. Det er således karakteristisk, at yttrium kan erstattes med de fleste trivalente sjældne jordarters ioner, uden at de superledende egenskaber ændrer sig nævneværdigt. Yttrium atomer bidrager derfor primært til at stabilisere strukturen. Den i figur 1 skitserede acceptor enhed, som skaber de for superledningen nødvendige huller i CuO_2 planerne, er i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ den såkaldte CuO_x basalplan vist i figur 2. CuO_x basalplanerne, som indeholder den variable mængde af ilt, ligger mellem to BaO lag. Selv om placeringen af iltatomerne i BaO lagene relativt til CuO_x og de superledende CuO_2 planer har nogen indflydelse på de superledende egenskaber, er det iltindholdet og iltens placering i CuO_x basalplanen, som er de afgørende faktorer for superledningen. Når $x < 0.5$ er den gennemsnitlige valens af alle Cu atomerne mindre end 2.0, og superledning er derfor ikke forventet, men som allerede omtalt og vist i figur 3, observeres superledning for $x \geq 0.35$. Dette kan forklares med, at det er den formelle valens af Cu atomerne i de superledende CuO_2 planer, som skal være større end to for at frembringe superledning. For $x = 0$, vil der ikke være ilt i basalplanen, og Cu atomerne i denne plan vil være mono-valente, medens Cu atomerne i CuO_2 planerne er divalente. Når der tilføres ilt til CuO_x basalplanen ($x > 0$), vil dette enten medføre iltning af Cu atomerne i basalplanen, eller overførsel af elektroner fra CuO_2 planerne, og dermed indførelse af de for superledningen nødvendige huller. Ud fra simple betragtninger vil man forvente, at et enkelt iltatom, som placeres mellem to kobber atomer i basalplanen, vil ilte disse to atomer til Cu^{+2} , og der vil ikke finde ladningsoverførsel sted. Placeres endnu et iltatom i forlængelse af den allerede dannede $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{-2}-\text{Cu}^{2+}$ sekvens vil endnu et kobberatom iltes til Cu^{+2} , men iltatomet kan modtage endnu en elektron. Det vil sige, at der er et hul i overskud, som kan blive på iltatomet eller overføres til CuO_2 planerne. Iltens placering i $-\text{Cu}^{+2}-\text{O}^{-2}-\text{Cu}^{+2}-\text{O}^{-2}-\text{Cu}^{+2}-$ kæder vil

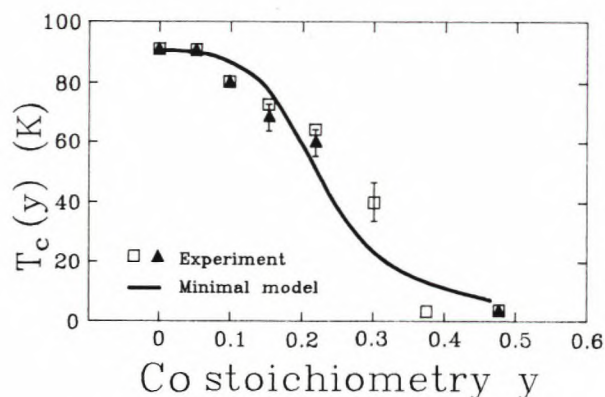
således favorisere ladningsoverførsel, medens isolerede $\text{Cu}^{+2}-\text{O}^{-2}-\text{Cu}^{+2}$ sekvenser næppe vil. På dette grundlag forventes det, at ordnede strukturer, hvor iltten sidder i lange kæder i CuO_x basalplanen, vil give anledning til en mere effektiv ladningsoverførsel, end hvis iltten sidder tilfældigt fordelt. At dette reelt er tilfældet er blevet vist ved en række eksperimentelle undersøgelser. Specielt skal nævnes et meget smukt forsøg af Jorgensen *et al.*, som direkte viser, at prøver, som er bratkølede og har en uordnet struktur, har en lavere kritisk temperatur, end prøver som er bragt i ligevægt. Det er derfor åbenlyst, at oplysninger om iltens placering i CuO_x basalplanen er af afgørende betydning for forståelsen af de mekanismer, der medfører ladningsoverførsler og superledning i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.



Figur 3. Variationen af den superledende overgangstemperatur, $T_c(x)$, som funktion af iltstøkiometrien, x , i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Symbolerne er eksperimentelle resultater fra litteraturen, og den fuldt optrukne linie er resultatet af "minimal model" beregningen beskrevet i teksten. I indskuddet er vist den eksperimentelt bestemte strukturelle faseovergang, ●, mellem den tetragonale uordnede fase og de orthorhombisk ordnede faser, ortho-I og ortho-II, og ASYNNI modellens beskrivelse af det strukturelle fasediagram (fuldt optrukne linier).

Der er opnået en betydelig viden om de strukturelle egenskaber, der er knyttet til iltordenen i CuO_x basalplanen. Trods dette er der endnu en mangelfuld forståelse for atomernes valensforhold og dannelsen af huller, og hvorledes disse påvirker de grundlæggende egenskaber af elektronstrukturen. Det er imidlertid lykkedes via en *minimal model*, at udnytte den strukturelle viden til at etablere en fænomenologisk sammenhæng mellem ordnede områder af iltstrukturen i CuO_x basalplanen og

den superledende overgangstemperatur, $T_c(x)$ (se figur 3). Det er endvidere blevet vist, at denne *minimale model* også kan redegøre for variationen af den superledende overgangstemperatur i lignende materialer, hvor en del af kobberatomerne i basalplanen er blevet erstattet med f.eks. kobolt. (se figur 4).



Figur 4. Den superledende overgangstemperatur, $T_c(y)$, i Co-dopet $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{6+x}$, som function af Co-doping indholdet, y . Firkanter er magnetisk susceptibilitets data (måling af Meissner effect), og trekanter er fra målinger af elektrisk modstand. Den fuldt optrukne line er resultatet af "minimal model" beregningen beskrevet i teksten.

Iltens struktur

For at finde ud af hvordan iltten sidder i basalplanen, benyttes en kombination af eksperimentelle studier og computer simuleringer. De eksperimentelle strukturelle undersøgelser er blevet gennemført med neutrondiffraktion, som er en velegnet teknik til at fastlægge lette atomers placering i en struktur, som også indeholder tunge atomer. Ud fra disse eksperimentelle studier er det bl.a. blevet fastlagt, at krystalstrukturen indeholder en tetragonal uordnet fase og to orthorhombisk ordnede strukturer, kaldet ortho-I og ortho-II. Overgangen mellem faserne er bestemt af iltens placering i CuO_x basalplanerne, så det er tilstrækkeligt at beskrive forholdene i disse planer. I de orthorhombisk ordnede faser sidder iltten i lange $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$ kæder langs b -aksen i krystalstrukturen, medens iltpositionerne langs a -aksen i det væsentlige er tomme (se figurerne 2 og 5). I den ideelle ortho-I struktur, som svarer til $x = 1.0$, er alle iltpositionerne langs b -aksen besat, medens iltpositionerne i den ideelle ortho-II struktur ($x = 0.5$) ikke indeholder ilt i hver anden af kæderne. I den tetragonal uordnede fase vil der fortsat være korte $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ kædestykker, men de vil være tilfældigt orienteret. Hvis iltindholdet afviger fra de ideelle for ortho-I ($x = 1.0$) og ortho-II ($x = 0.5$), vil en af strukturerne dominere, men den vil være iblandet domæner af den anden type eller af den tetragonale uordnede fase.

De finere detaljer vedrørende iltens placering i CuO_x

basalplanen kan vanskeligt bestemmes eksperimentelt med tilstrækkelig nøjagtighed. Man må derfor ty til teoretiske modelstudier, som i det her beskrevne arbejde er baseret på den såkaldte ASYNNNI model. Som det fremgår af figur 2 er der stor afstand mellem CuO_x basalplanerne, og iltordenen i disse planer forventes derfor i høj grad at have en to-dimensionel karakter. ASYNNNI modellen er derfor en to-dimensionel model, som beskriver iltstrukturen ved hjælp af tre effektive vekselvirkningsparametre mellem iltatomerne: en frastødende nærmeste-nabo vekselvirkning, V_1 , og to næst-nærmeste-nabo vekselvirkninger, som er tilstrækkende, V_2 , og frastødende, V_3 , afhængig af, om der mellem iltatomerne findes et kobber atom eller ej (se figur 5). Ud fra modellen kan man ved hjælp af computer simuleringer bestemme de dominerende krystalstrukturer og fordelingen af domænerne af de forskellige strukturer, som funktion af iltindholdet og temperaturen. De tre vekselvirkningsparametre fastlægges ved sammenligning med de eksperimentelle strukturelle data. Dette kan man se et eksempel på i indskuddet til figur 3, hvor eksperimentelle bestemmelser af den strukturelle overgangen mellem den tetragonal uordnede og de orthorhombisk ordnede ortho-I og ortho-II faser er sammenlignet med modellens forudsigelser. Nu kan man indvende, at det er let nok at få eksperiment og teori til at passe sammen, blot man forsyner den teoretiske model med tilstrækkeligt mange fri parametre, her størrelsen af de tre vekselvirkninger. Hertil skal det bemærkes, at de vekselvirkningsparametre, der er benyttet i modelarbejdet, er i nøje overensstemmelse med de værdier, som er fremkommet ved elektron båndberegninger uden anvendelse af justerbare parametre.

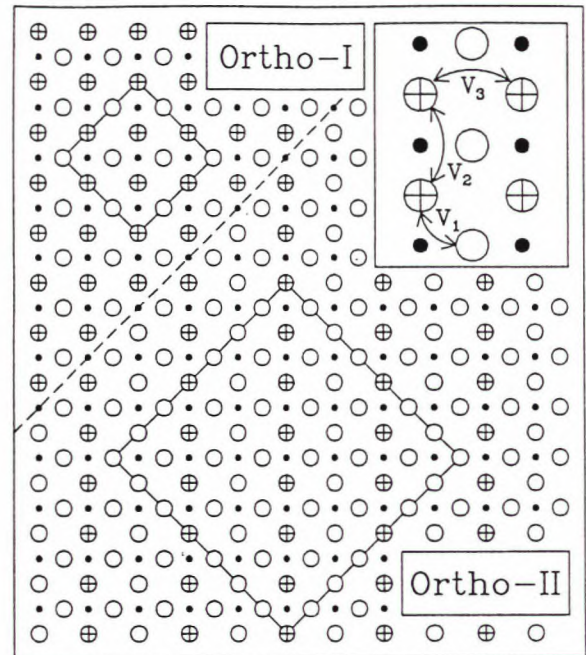
Iltstruktur og superledning

Med kendskabet til en model for iltordenen i CuO_x basalplanen kan de finere detaljer i strukturen fastlægges. For at få relateret denne viden til overgangstemperaturen anvendes en såkaldt *minimal model*. Den *minimale model* tager sit udgangspunkt i en påstand om, at en effektiv ladningsoverførsel, som understøtter superledning, kun finder sted fra orthorhombisk ordnede iltområder af en vis størrelse, kaldet "Minimal Size Clusters" (MSCs). Da den eksperimentelt observerede variation af $T_c(x)$ viser plateauer med $T_c = 58$ Kelvin omkring den ideelle ortho-II struktur ($x = 0.5$), og $T_c = 93$ Kelvin i nærheden af den ideelle ortho-I struktur ($x = 1.0$), forventes MSCs af ortho-II og ortho-I strukturerne at understøtte superledning ved henholdsvis 58 Kelvin og 93 Kelvin. Den *minimale model* forudsiger så, at den fulde $T_c(x)$ variation er givet som en simpel vægtet middelværdi af det antal iltpositioner, som ud fra simuleringsberegningerne tilhører de to typer MSCs, med vægtfaktorerne 58 Kelvin for ortho-II og 93 Kelvin for ortho-I. Størrelsen af de to typer MSCs er justerbare parametre i modellen. De er tilpasset til at være 4×4 iltpositioner for ortho-I og 8×8 iltpositioner for ortho-II, som vist i figur 5. I figur 3 er re-

sultatet af *minimal model* beregningen sammenlignet med eksperimentelle resultater fra litteraturen. Overensstemmelsen er forbløffende, og den viser for første gang en kvantitativ sammenhæng mellem ordnede iltstrukturer og superledning i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Minimal modellen er som sagt rent fænomenologisk. Der må yderligere argumenter og resultater frem for at kunne skelne mellem de to muligheder: Enten er der noget om snakken, eller også er der tale om en lige-gyldig overensstemmelse, som blot er fremkommet ved at anvende tilstrækkeligt mange vilkårlige justerbare parametre. Det er i denne sammenhæng interessant at notere sig, at størrelsen af de to MSCs er i nøje overensstemmelse med de superledende kohærenslængder af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ for henholdsvis $x = 0.5$ og $x = 1.0$. Den superledende kohærenslængde er et mål for den karakteristiske afstand mellem elektronerne eller hullerne, som danner par i den superledende tilstand. Kohærenslængden kan bestemmes eksperimentelt, f.eks. ved magnetiske målinger. Hvis den strukturelle orden er af betydning for superledningen, som de opnåede resultater synes at vise, vil kohærenslængden være et forventet mål for det område, som skal have strukturel orden for at bidrage til superledningen.

Gyldigheden af den *minimale model* til beskrivelse af den superledende overgangstemperatur på grundlag af den strukturelle iltorden er blevet undersøgt yderligere gennem studier af M-dopet $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{6+x}$ ($M = \text{Al}$, Co og Fe). Med disse materialer er det muligt at ændre iltstrukturen på en helt anden måde end ved blot at ændre x i udgangsmaterialet. Al, Co og Fe sætter sig i stedet for kobber i basalplanen, og på grund af disse atomers højere valens, og dermed højere ilt-koordinationstal, vil de forårsage iltuorden i $\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$ basalplanen. Dette er blevet påvist eksperimentelt, og det har vist sig muligt at redegøre for de eksperimentelle strukturelle resultater ved en simpel modifikation af ASYNNNI modellen, som tager højde for M-doping atomernes tendens til at have højere ilt-koordinationstal. Den eneste ændring i forhold til den oprindelige ASYNNNI model er, at den nærmeste-nabo frastødende vekselvirkningsparameter, V_1 , omkring omkring Cu atomerne bliver erstattet af en tiltrækkende vekselvirkning, V_1^M , omkring M-doping atomerne (jvnfr. figur 5). V_1^M er således den eneste justerbare parameter i modellen, og den er blevet fastlagt ved sammenligning med strukturelle eksperimentelle data. Den oprindelige *minimale model* kan derfor anvendes til at forudsige den superledende overgangstemperatur, $T_c(y)$, som funktion af doping koncentrationen y uden justerbare parametre. *Minimal model* resultatet er sammenlignet med eksperimentelle resultater for $M = \text{Co}$ i figur 4. Igen opnås en forbløffende god overensstemmelse. Som allerede nævnt er de mekanismer, som fører til iltuordenen i M-doped ($y > 0$) og iltfattigt ($x < 1.0$) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{6+x}$, afgørende forskellige. Alligevel etablerer *minimal modellen* en éntydig beskrivelse af sammenhængen mellem T_c og ordnede iltområder i de to systemer.



Figur 5. Schematisk illustration af de to typer orthorhombisk iltorden, ortho-I og ortho-II, i CuO_x basalplanen af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Den stiplede linie adskiller ortho-I og ortho-II type strukturerne. \circ angiver tomme iltpositioner, \oplus er besatte iltpositioner, og \bullet er kobberatomer. 4×4 og 8×8 kvadraterne definerer Minimal Size Clusters (MSCs) af henholdsvis ortho-I og ortho-II type iltorden. I indskuddet er vist de tre vekselvirkninger, V_1 , V_2 og V_3 , som via ASYNNNI modellen beskriver iltordningen.

Et tredje og sidste argument for, at der er noget om snakken, stammer fra en tredje måde at variere iltordenen i prøven på. I det ovenfor nævnte eksperiment, som blev udført af Jorgensen *et al.*, tog man en prøve af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ og varmede den op til en høj temperatur, hvor strukturen er uordnet. Herefter bratkølede man prøven til stuetemperatur, hvor ligevægtsstrukturen er orthorhombisk ordnet, og målte de strukturelle egenskaber og T_c som funktion af tiden. Straks efter bratkølingen var prøven tetragonal og ikke-superledende, men med tiden blev den orthorhombiske struktur mere udtalt og $T_c(t)$ voksede til den forventede ligevægtsværdi for $x = 0.4$. Den eksperimentelt målte $T_c(t)$ variation er blevet sammenlignet med resultater af computer simuleringer baseret på ASYNNNI modellen af det samme hændelsesforløb, og det er blevet fastlagt, at $T_c(t)$ følger den samme vækstlov som dannelsen af ordnede ortho-II domæner. Kort sagt: Ligeegyldigt hvilke metoder, der anvendes til at ændre iltordenen synes eksperimenterne at indikere at strukturelt ordnede iltområder er af afgørende betydning for superledningen i $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{6+x}$ materialerne.

Der forestår et omfattende arbejde med at forstå, hvorledes de etablerede fænomenologiske relationer er knyttet til de mikroskopiske elektroniske egenskaber af disse materialer.

Referencer:

- 1) Poulsen *et al.*, Relation between superconducting transition temperature and oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.
Letter to Nature, Vol. **349** (1991), 594



Niels Hessel Andersen er lic. scient., seniorforsker og projektleder for høj T_c superledersforskningen i Afdelingen for faststoffysik, Forskningscenter Risø.

Residual Gas Analysis from VG Quadrupoles

The NEW Quartz series Analytical PC-driven RGA is part of a complete range of instruments for residual gas analysis designed to satisfy the diverse demands of industry and research.

This integrated package features :

- ◆ 100,200 or 300 amu mass ranges.
- ◆ Dual Detection (Faraday/Channeltron) available on all versions.
- ◆ PC computer driven offers speed, flexibility and post data analysis.
- ◆ NEW Crystal Windows Software package standard on all versions.
- ◆ UHV Ion Source option on Dual Detection versions.

NOW AT VERY ATTRACTIVE PRICES!

For full information, please contact
Fisons Instruments Nordic AB, Sweden
tel. +46-8-730 02 95 or fax. +46-8-730 42 42.

FISONS
Instruments

