

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE  
CENTRE D'ETUDES DE SACLAY  
M I S T  
Service des Bases de Données Spécialisées  
F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

FK 910 2598  
CEA-CONF-10518

M2

ASPECTS THEORIQUES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES  
SUPRACONDUCTEURS A HAUTE  $T_c$

GUPTA R.P.

CEA Centre d'Etudes de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (FR). Direction  
des Technologies Avancées

GUPTA M.  
Paris-11 Univ., 91 - Orsay (FR)

Communication présentée à : 2. National Meeting of Studies on High Critical  
Temperature Superconducting Ceramics

Caen (FR)  
6-7 Nov 1990

## ASPECTS THEORIQUES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SUPRACONDUCTEURS A HAUTE $T_c$

GUPTA Michèle

Université de Paris-Sud, Institut des Sciences des  
Matériaux, 91405 Orsay Cedex, France

GUPTA Raju P.

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Section de  
Recherches de Métallurgie Physique, 91191 Gif sur  
Yvette Cedex, France

### RESUME

Bien que le mécanisme de la supraconductivité n'ait pas encore été élucidé, il est néanmoins établi que l'état supraconducteur dans les cuprates dopés par trous dépend de façon sensible du nombre de trous,  $C_h$ , par plan  $\text{CuO}_2$ . Une corrélation entre  $C_h$  et la température critique,  $T_c$ , a été mise en évidence. Dans cet article, nous montrons à l'aide de divers exemples, que les transferts de charge et donc la valeur de  $C_h$  dépendent fortement des caractéristiques cristallographiques. Par exemple, nos calculs de la structure électronique du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  utilisant plusieurs configurations des atomes d'oxygène des chaînes, mettent en évidence l'incidence des phénomènes d'ordre-désordre des atomes d'oxygène sur la valeur de  $C_h$  et de la  $T_c$ . Nous avons également étudié la variation des transferts de charge et de  $C_h$  en fonction de la pression hydrostatique sur divers cuprates :  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  ( $\Delta T_c/\Delta p \sim 0,3 - 0,4$  K/kbar);  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $\Delta T_c/\Delta p \sim 5,5$  K/kbar). Nous mettons en évidence l'existence de transferts de charge et une augmentation de  $C_h$  en fonction de la pression.

### I. Introduction

Les cuprates supraconducteurs sont caractérisés par la présence de plans bidimensionnels  $\text{CuO}_2$ . L'existence de l'état supraconducteur est étroitement liée à la position du niveau de Fermi par rapport à la situation de bande antiliante (Cu-O) à demi-remplie. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont permis d'établir une corrélation entre la valeur de  $T_c$  et du nombre de trous par plan  $\text{CuO}_2$ ,  $C_h$ , dans les cuprates dopés par trous. Nous présentons dans cet article deux exemples qui illustrent la dépendance des transferts de charge et de  $C_h$  en fonction des caractéristiques cristallographiques. Les calculs de structure électronique ont été réalisés grâce à la méthode des liaisons fortes.

### SUMMARY

Although the mechanism responsible for the high  $T_c$  superconductivity is still unknown, it is nevertheless clear that superconductivity in hole doped materials depends sensitively on the number of holes,  $C_h$ , per  $\text{CuO}_2$  plane. A correlation between  $C_h$  and  $T_c$  has been established. In this paper we present several examples of the critical dependence of the charge transfer and thus the value of  $C_h$  on the crystallographic characteristics. For example, our electronic structure investigations of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  using several configurations of the oxygen atoms on the chains show that the order-disorder phenomena of the oxygen atoms play a crucial role on the value of  $C_h$  and  $T_c$ . We have also studied the variation of the charge transfer and  $C_h$  as a function of hydrostatic pressure for several cuprates :  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  ( $\Delta T_c/\Delta p \sim 0,3 - 0,4$  K/kbar);  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $\Delta T_c/\Delta p \sim 5,5$  K/kbar). We show that the values of  $C_h$  increase under pressure.

### II. Rôle des phénomènes d'ordre-désordre sur les transferts de charge dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$

Un aspect intéressant des supraconducteurs de la famille  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est le rôle de la stoechiométrie en oxygène,  $\delta$ , sur l'existence de l'état supraconducteur. Pour  $\delta = 1$  les composés sont non métalliques et non supraconducteurs et présentent une  $T_c \sim 90$  K pour  $\delta = 0$  [1]. Quand  $\delta$  augmente de 0 à 1,  $T_c$  décroît et présente deux plateaux. La transition de l'état supraconducteur à l'état non-supraconducteur pour  $\delta > 0,6$  est associée à l'apparition d'un état antiferromagnétique et à une transition structurale orthorhombique-tétraгонаle. L'existence d'un état

supraconducteur en phase orthorhombique et l'absence de supraconductivité en phase tétragonale est l'objet de controverses dans la littérature [2-3].

Dans le composé isolant  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , l'absence d'atomes d'oxygène dans les chaînes isole les plans  $\text{CuO}_2$  des chaînes et les rendent non-conducteurs. Dans le composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  la présence d'atomes d'oxygène dans les chaînes permet un couplage entre plans  $\text{CuO}_2$  et chaînes  $\text{CuO}$  qui jouent le rôle de réservoirs d'électrons et assurent un transfert électronique des plans vers les chaînes.

Si la stoechiométrie en oxygène était le seul facteur jouant un rôle dans le transfert électronique des plans  $\text{CuO}_2$  vers les chaînes, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  serait supraconducteur en phase orthorhombique et en phase tétragonale, or seule la phase orthorhombique est supraconductrice. La différence essentielle entre les deux structures cristallographiques est l'ordre des atomes d'oxygène dans le plan des chaînes.

Nous avons utilisé dans ce travail trois modèles de structure cristallographique : les deux premiers ont une symétrie orthorhombique, le troisième une symétrie tétragonale. Le modèle I (ou modèle des chaînes alternées, voir figure 1) a été proposé par Chaillout et al. [4]. La structure est orthorhombique, le paramètre de maille est doublé le long de l'axe-a ; elle est caractérisée par l'existence de chaînes intactes comme dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  contiguës à des chaînes entièrement vides comme dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

Dans le modèle II (ou modèle des chaînes identiques) nous considérons des chaînes identiques dans lesquelles un atome d'oxygène sur deux est absent. La symétrie orthorhombique est préservée puisque les sites O(3) le long de l'axe-a sont vacants. Dans le modèle III, la symétrie est tétragonale car les sites O(4) le long de l'axe-b et O(3) le long de l'axe-a ont un degré d'occupation identique.

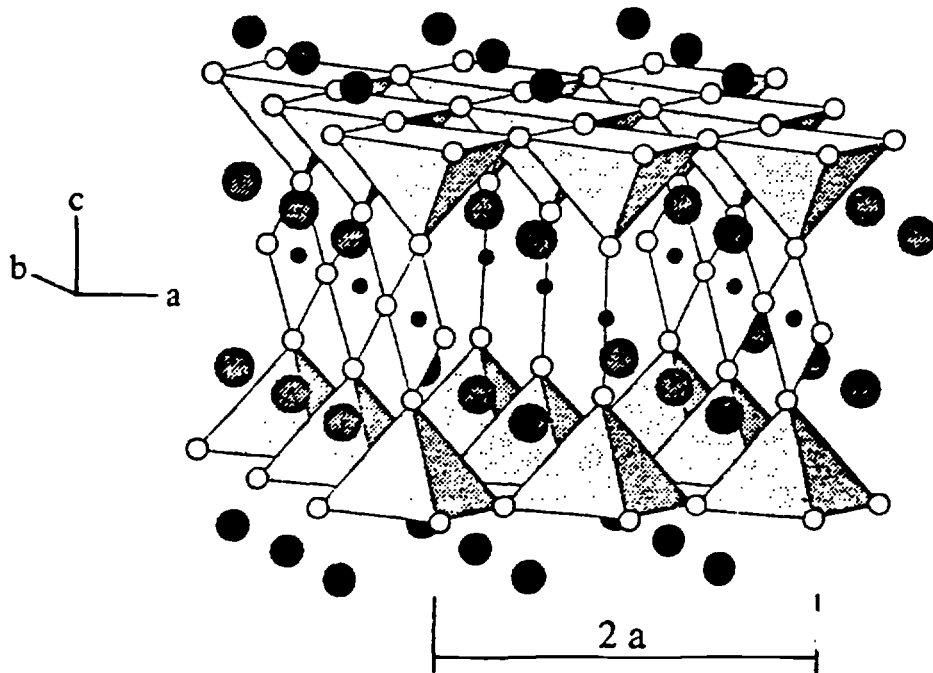


Figure 1 : Structure cristallographique du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ . Modèle I (chaînes alternées).

En prenant la charge par plan  $\text{CuO}_2$  du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  comme référence, nous avons obtenu pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $C_h = 0,31$  trous par plan  $\text{CuO}_2$ , un résultat en bon accord avec les données expérimentales [5]. Dans le tableau I nous présentons les valeurs de  $C_h$  pour les trois modèles de structure cristallographique étudiés.

TABLEAU I : Nombre de trous par plan  $\text{CuO}_2$  pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  en structure orthorhombique (modèle I : chaînes alternées, modèle II : chaînes identiques) et en structure tétragonale (modèle III). Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  est pris pour référence.

Composé	Nombre d'électrons			Nombre de trous par plan $\text{CuO}_2$
	Cu	O	$\text{CuO}_2$	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	9.55	5.59	20.73	0.0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	9.36	5.53	20.42	0.31
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$				
Modèle I	9.43	5.56	20.55	0.18
Modèle II	9.49	5.60	20.69	0.04
Modèle III	9.49	5.59	20.67	0.06

Dans le modèle I (chaînes alternées), nous obtenons  $C_h = 0,18$  trous/plan  $\text{CuO}_2$ . Cette valeur est plus faible que pour le composé stoechiométrique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [6] et si nous supposons une relation linéaire entre  $C_h$  et  $T_c$ , ceci conduit à  $T_c \sim 55$  K, une valeur qui correspond à celle de la région du second plateau de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,8}$ .

La situation est tout à fait différente dans le cas du modèle II (chaînes identiques) ou du modèle III de symétrie tétragonale. Dans ces deux derniers cas, les résultats du tableau I indiquent que les transferts de charges sont extrêmement faibles. La faible valeur de  $C_h < 0,06$ /plan  $\text{CuO}_2$  obtenue pour ces deux derniers modèles suggère la possibilité de localisation électronique et l'absence de supraconductivité.

En conclusion, nos calculs montrent clairement que l'ordre des atomes d'oxygène des chaînes joue un rôle essentiel dans les transferts de charge et donc dans la supraconductivité du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ . Le phénomène de désordre dans les chaînes conduit à de très faibles transferts de charge et rend les plans  $\text{CuO}_2$  isolants. Ces résultats étayent les suggestions récentes de Jorgensen et al. [3] qui ont observé l'apparition d'un état supraconducteur, dans un composé initialement non supra  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,41}$ , après recuit à

l'ambiante. Cette apparition de l'état supra pourrait être due à la formation de fragments de chaînes.

### III. Dépendance en pression des transferts de charge et de la concentration en trous

Dans le composé supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , les atomes d'oxygène en position apicale sont  $\sim 5\%$  plus proches des plans  $\text{CuO}_2$  que dans le composé non supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Ceci a suggéré [2] que le transfert de charge à partir des plans  $\text{CuO}_2$ , et donc la création de trous, sont associés à une diminution de la distance entre Cu (des plans  $\text{CuO}_2$ ) et oxygène apical. Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  dont la  $T_c$  varie fortement en fonction de la pression  $dT_c/dp \sim 0,55$  K/kbar [7] montre également une réduction sous pression de la distance Cu-O apical.

La  $T_c$  du composé  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  ( $T_c \sim 40$  K) dépend assez fortement de la pression  $dT_c/dP = 0,3 - 0,4$  K/kbar. Deux études des effets de pression sur la structure cristallographique (voir figure 2) ont été obtenues par diffraction de neutrons sur des poudres [8, 9]. Les résultats sont toutefois contradictoires. Dans les travaux de Nelmes et al. [8] la distance Cu-O(2) augmente de  $\sim 0,03$  Å quand la pression augmente de 1 atm à 6 kbar puis décroît de  $\sim 0,02$  Å pour  $p = 10$  kbar. A 10 kbar cette distance est plus grande de  $\sim 0,01$  Å qu'à pression atmosphérique. La variation de  $T_c$  avec la pression est monotone, donc une relation systématique entre  $T_c$  et Cu-O(2) n'existe pas. Pei et al. [9] au contraire, observent une très faible mais monotone décroissance de la distance Cu-O(2) jusqu'à une pression de 5,3 kbar.

Dans nos calculs nous avons utilisé les deux types de structure cristallographique. L'effet du dopage chimique a été étudié dans le cadre du modèle de bande rigide, ce qui est raisonnable compte-tenu du faible niveau de dopage. La distribution des trous sur les différents sites atomiques en fonction de la pression est donnée dans le tableau II. Nos résultats montrent que sous pression, le transfert d'électrons à partir des plans  $\text{CuO}_2$  ne se fait pas vers les oxygènes apicaux mais plutôt vers les atomes de lanthane. Le rôle des oxygènes apicaux est plutôt indirect. Les effets de pression sur la redistribution des charges sont subtils ; contrairement à ce qui est généralement admis la distance Cu-O apical ne joue pas un rôle direct et donc n'est pas un paramètre suffisant pour prédire la dépendance de  $T_c$  en fonction de la pression. La terre rare, La, et les

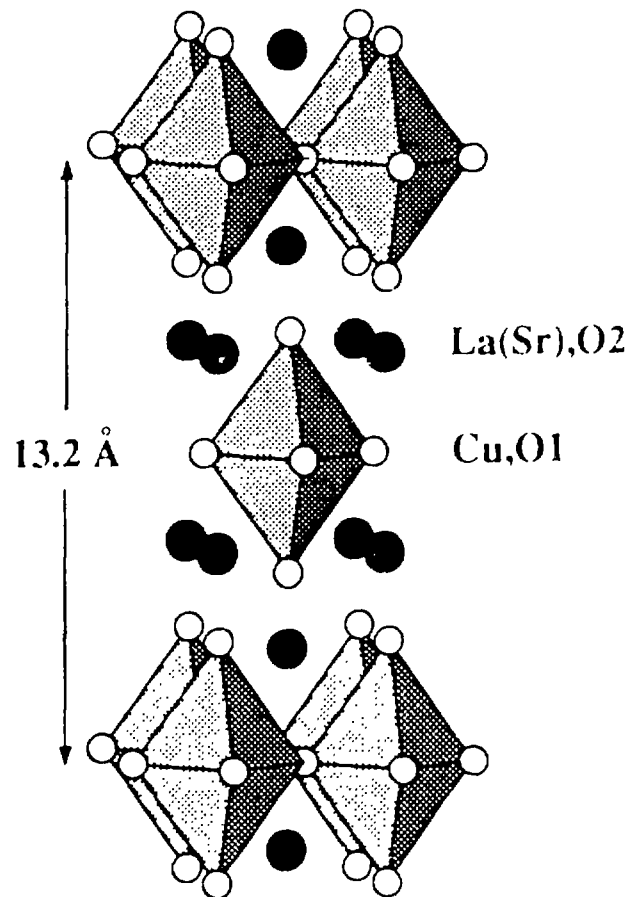


Figure 2 : Structure cristallographique du composé  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ .

Tableau II :: Distribution des trous sur les différents sites atomiques du composé supraconducteur  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  en fonction de la pression, en utilisant les données cristallographiques de Pei et al. [9] et Nelmes et al. [8]. La variation approximative de la température critique,  $\Delta T_c$  est estimée en supposant une relation linéaire entre  $T_c$  et la concentration en trous. La valeur  $T_c = 40 \text{ K}$  a été utilisée à la pression atmosphérique.

Site atomique	Pei et al. (Réf. 9)		Nelmes et al. (Réf. 8)		
	Pression atmosphérique	5.3 kbar	Pression atmosphérique	6 kbar	10 kbar
Cu	0.062	0.068	0.066	0.068	0.096
Oxygène des plans O(1)	0.030	0.030	0.029	0.032	0.025
Total plans $\text{CuO}_2$	0.122	0.128	0.124	0.132	0.146
Oxygène apical O(2)	0.004	0.005	0.005	0.007	0.007
La	0.010	0.006	0.008	0.002	- 0.005
Total	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
$\Delta T_c$		1.97		2.58	7.10

5

distances La-O jouent dans ce composé un rôle plus important que la distance Cu-O apical. La se comporte comme un réservoir d'électrons sous pression et les oxygènes apicaux ne servent que de conduit dans le processus de transfert de charge et ne jouent donc pas un rôle direct.

#### IV. Conclusions

L'ensemble de nos calculs sur les cuprates supraconducteurs dopés par trous montre clairement l'existence d'une étroite corrélation entre le nombre de trous,  $C_h$ , par plan  $\text{CuO}_2$  et la valeur de  $T_c$  : (i) Pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  étudié à l'aide de 3 modèles de structure cristallographique, nous montrons le rôle vitale du phénomène d'ordre-désordre des oxygènes des chaînes sur  $C_h$  et la supraconductivité. Seul le modèle orthorhombique avec chaînes intactes (chaînes alternées) conduit à un transfert de charge substantiel. (ii) En prenant pour exemple le composé  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  sous pression nous montrons que pour ce système,  $C_h$  augmente faiblement sous pression, ainsi que  $T_c$ . Nous montrons toutefois que le seul paramètre distance Cu-O apical ne peut rendre compte de la redistribution de charge sous pression.

#### References

1. R.J. Cava et al., Phys. Rev. B 36, 5719 (1987)
2. R.J. Cava et al., Physica C 165, 419 (1989)
3. J.D. Jorgensen et al., Physica C 167, 571 (1990)
4. C. Chailout et al., Solid State Commun. 65, 283 (1988)
5. Y.J. Uemura et al., Phys. Rev. Lett. 62, 2317 (1989)
6. R.P. Gupta and M. Gupta, Solid State Commun. 67, 129 (1988)
7. E.N. Van Eenige et al., Physica C 168, 482 (1990)
8. R.J. Nelmes et al., Physica C 166, 329 (1990)
9. S. Pei et al., Physica C 169, 179 (1990)