

VACANCIAS DE OXIGENO EN $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$

S. Koval y R. Migoni

Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario,
Bud. 27 de Febrero 210 Bis, 2000 Rosario, Argentina
e-mail: koval@ifir.edu.ar

A. A. Aligia

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro,
Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 Bariloche, Argentina

Suponiendo una distribución al azar de los iones de Sr en las posiciones de La en La_2CuO_4 , y que los huecos correspondientes van a átomos de O de los planos $Cu - O_2$ superconductores, hemos calculado el potencial de Madlung en las posiciones de O no equivalentes de la estructura. Teniendo en cuenta la energía de formación de un singlete de Zhang y Rice, y como parámetro libre la energía de relajación de una vacancia de O , las variaciones del potencial electrostático con la cantidad de Sr permiten predecir la tendencia de las vacancias de O a ocupar las posiciones apicales o la de los planos superconductores, en función de la concentración x de Sr .

Supposing a random distribution of the Sr ions in La positions in La_2CuO_4 , and that the corresponding holes go to O atoms in the $Cu - O_2$, we have calculated the Madlung potential in the no equivalent O positions of the structure. Taking into account the building energy of a Zhang-Rice singlet, and as a free parameter the O vacancy relaxation energy, the electrostatic potential variations with Sr enable as to predict the tendency of the O vacancies to fill the apical positions or those of the superconductor planes, as a function of the Sr concentration x .

Es sabido que el contenido de agujeros en $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ está dado por $h = x - 2y$. Por lo tanto, la superconductividad está afectada por la concentración de vacancias de O^1 , y es importante entender los procesos microscópicos que determinan la formación de estas vacancias. Sin embargo, todavía no hay una explicación satisfactoria de las energías involucradas en la formación de dichas vacancias².

En este trabajo, usamos un modelo de cargas puntuales para calcular la energía electrostática necesaria para remover un ión O^{-2} de la posición apical (O_z) o de los planos CuO_2 (O_x), más la energía que cuesta sacar dos huecos del sistema. Despreciando correlaciones entre las vacancias, la probabilidad de tener una vacancia de O en el sitio γ es:

$$V_\gamma = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_\gamma - \mu}{T}\right)} \quad (1)$$

donde $\mu = -\frac{1}{2}\mu_{O_2}$, μ_{O_2} es el potencial químico de una molécula de oxígeno (para calcularlo usamos una expresión empírica definida en³). E_γ es la energía necesaria para remover dos electrones del anión O^{-2} , sacar el O^0 el sistema y construir una molécula de O_2 con otro O^0 :

$$E_\gamma = 2e\beta_\gamma - 2\alpha h + D(T) \quad (2)$$

donde β_γ es el potencial electrostático en γ , αh con $\alpha = 2eV$ es el potencial químico de los agujeros de los planos de CuO_2 ajustado con un modelo realista $t - J^4$

y $D(T)$ es tomado como un parámetro libre a estimar. Este es igual a la mitad de la energía de ligadura de la molécula de O_2 más la energía de vibración del ión O^{-2} menos la repulsión en el oxígeno U_p menos la energía ganada por la relajación de los átomos que rodean la vacancia.

Para calcular β_γ tomamos en cuenta exactamente el potencial debido a los cuatro (cinco) iones La^{+3} or Sr^{+2} más cercanos a las posiciones O_x (O_z), para cada posible configuración "c" de estos vecinos. La contribución del resto de los iones al potencial es calculada usando cargas promediadas $\langle Z_i \rangle$ para cada átomo de la celda primitiva de La_2CuO_4 . Podemos escribir:

$$\beta_\gamma \simeq \beta_i^c = \langle \beta_i \rangle + \Delta\beta_i^c \quad (3)$$

donde γ significa i, T , donde T es la posición de la celda. β_i es el potencial promedio calculado con las cargas promediadas $\langle Z_i \rangle$ y $\Delta\beta_i^c$ es la corrección para cada configuración c . La probabilidad de cada configuración q_c se calcula asumiendo que el Sr^{+2} reemplaza al La^{+3} azarosamente. Para tener en cuenta aproximadamente los efectos de desorden más allá de los primeros vecinos La^{+3} o Sr^{+2} , hemos reemplazado cada β_i^c por una distribución de la forma:

$$P_i^c(\beta) = \frac{2}{W_i \left[\cosh\left(\frac{\beta - \beta_i^c}{W_i}\right) \right]^2} \quad (4)$$

donde el ancho es:

$$W_i^2 = \sum_i q_c (\beta_i^c - \langle \beta_i \rangle)^2 \quad (5)$$

Podemos escribir:

$$\langle \beta_i \rangle = \sum_j \alpha_{ij} \langle Z_j \rangle \quad (6)$$

donde $\alpha_{ii} = 0$ y para $i \neq j$:

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{|r_{j,0} - r_{i,0}|} + \sum_{T \neq 0} \left(\frac{1}{|r_{j,T} - r_{i,0}|} - \frac{1}{|r_{i,T} - r_{i,0}|} \right)$$

los que se calculan con el método de Ewald (ver Tabla 1). Suponemos que todos los agujeros traídos por dopaje al sistema van a los átomos de O_x . Luego, las cargas promediadas son:

$$\begin{aligned} \langle Z_{Cu} \rangle &= 2e \\ \langle Z_{La} \rangle &= e(3 - \frac{x}{2}) \\ \langle Z_{O_x} \rangle &= e(-2 + V_x) \\ \langle Z_{O_z} \rangle &= e(-2 + V_z + \frac{h}{2}) = e(-2 - V_z + \frac{x}{2}) \end{aligned} \quad (7)$$

donde V_x (V_z) es el número total de vacancias en los sitios de los átomos O_x (O_z) por átomo de Cu . La energía electrostática total (Madelung) en aproximación de campo medio está dada por:

$$E_M = -\frac{1}{2} \sum_i \langle Z_i \rangle \beta_i \quad (8)$$

Como β_i , que determina las concentraciones de vacancias y huecos, depende de estas cantidades, el problema debe resolverse autoconsistentemente. Los resultados para la dependencia de $y = V_x + V_z$, V_x y V_z vs. x son mostradas en Fig.1. El parámetro D fue asumido igual para O_z y O_x y fue ajustado para reproducir aproximadamente el resultado experimental para $x = 0.6$. Existe un acuerdo cualitativo con la experiencia⁵⁻⁷. Sin embargo, experimentalmente $y \approx 0$ para $x < 0.2$ ^{8,9}. Una posible explicación es la siguiente: encontramos que cada vacancia es rodeada por ≈ 3 iones de Sr^{+2} en su vecindad inmediata. Para menos de tres Sr^{+2} , la probabilidad de que el ión

ij	$e\alpha_{ij}$
$Cu - O_x$	-10.420
$Cu - O_z$	-5.559
$Cu - La$	-5.943
$O_x - O_y$	-8.632
$O_x - O_z$	-5.200
$O_x - La$	-6.398
$O_z - O_x$	-5.994
$O_z - La_z$	-5.621
$O_z - La_{-z}$	-8.249
$La_z - La_{-z}$	-4.525

Tabla 1: Coeficientes $e\alpha_{ij}$ en unidades de V .

O^{-2} deje el sólido es muy baja. Para $x < 0.2$ los iones Sr^{+2} tienden a repelerse, y esta correlación reduce su número alrededor del ión O^{-2} . Hay evidencia experimental en favor de una brecha de mezcla para $x > 0.16$ y que $x \approx 0.16$ correspondería a un compuesto estequiométrico^{10,11}. Probablemente por la misma razón, nuestros resultados de la dependencia de y con la presión de O para $x = 0.16$ a $T = 1173K$ no concuerdan con las mediciones de Caneiro *et al*¹¹. Para $p \approx 1.atm$ y $D = -7eV$ como en Fig.1, obtenemos $y \approx 0.018$, mientras experimentalmente $y \approx 0$. Por otro lado, para $p = 10^{-5.5}atm$ tenemos $y \approx 0.030$ como en la experiencia¹¹.

En Fig.2, hemos modificado el valor de D respecto al de Fig.1, para ajustar aproximadamente el valor experimental de y en $La_{2-x}Ca_xCuO_{4-y}$ para $x = 0.4$. A pesar de los grandes valores de y , el comportamiento

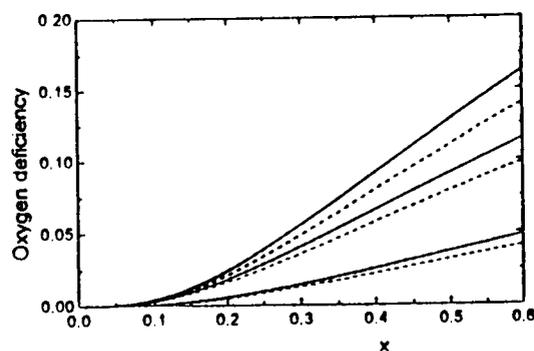


FIG. 1. Líneas continuas, de arriba a abajo: número total de vacancias de O por celda elemental, contribución de los sitios apicales, y de los planos $Cu - O$ como función del contenido de Sr . La línea a trazos muestra los cambios cuando la energía electrónica de los huecos es despreciada ($\alpha = 0$). La temperatura es $T = 1000K$ y el parámetro $D = -7eV$.

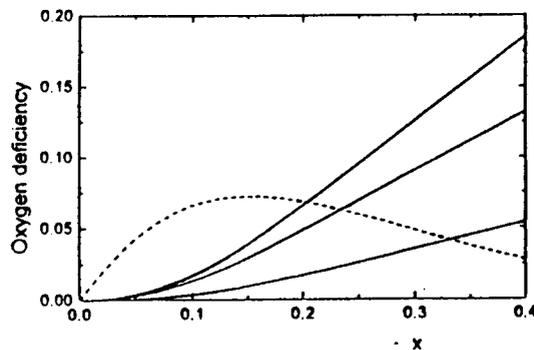


FIG. 2. Líneas continuas: igual que Fig. 1 para $D = -12eV$. La línea a trazos indica la concentración resultante de huecos como función del contenido de Ca .

cualitativo de la curva es el mismo. Sin embargo, la dependencia experimental de y vs x es una recta para el compuesto de Ca, indicando que los iones de Ca^{+2} tienden a atraerse formando probablemente una estructura compleja con la vacancia de O más cercana.

También mostramos en Fig.2 la relación h vs x . Esta dependencia es cualitativamente similar a la observada en $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ ¹². Sin embargo, para $D = -7eV$ (que corresponde al valor de Fig.1), obtenemos que h vs x siempre aumenta (aunque con pendiente menor para x grande), y esto está en acuerdo con la concentración de vacancias de O (y), medidas en Refs. ^{5,6,13,7}. Las muestras estudiadas por Hong y Smith deberían tener un valor más grande de y para $x > 0.2$, debido probablemente a condiciones de preparación diferentes.

En conclusión, un modelo electrónico simple basado principalmente en la interacción Coulombiana ión-ión, es capaz de explicar cualitativamente la dependencia de la concentración de vacancias de O con el contenido del metal alcalino-térreo A en $La_{2-x}A_xCuO_{4-y}$. Sin embargo, para comparar cuantitativamente con las experiencias es necesario tener en cuenta las correlaciones entre iones A^{+2} y entre dos iones A^{+2} y vacancias de O.

-
- ¹ R. Decca, D. Serafini, J. P. Abriata, and F. de la Cruz. *Phys. Rev. B*, 48:4014, 1993.
 - ² Li Shen, P. A. Salvador, and T. O. Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77:81, 1994.
 - ³ P. R. Scheger. *Thesis: Thermodynamic of Oxygen Ordering in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . The University of British Columbia, Canada, 1992.
 - ⁴ R. Fehrenbacher and T. M. Rice. *Phys. Rev. Lett.*, 70:3471, 1993.
 - ⁵ N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, and B. Raveau. *J. Sol. State Chem.*, 39:120, 1991.
 - ⁶ Y. Idemoto and K. Fueki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29:2725, 1990.
 - ⁷ A. N. Petrov, A. Yu Zuev, and V. A. Cherepanov. *J. Phys. Chem. Solids*, 52:841, 1991.
 - ⁸ J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Bezinge, T. C. Huang, and S. S. S. Parkin. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1127, 1988.
 - ⁹ K. Sreedhar and P. Ganguly. *Phys. Rev. B*, 41:371, 1990.
 - ¹⁰ D. Serafini, J. P. Abriata, A. Caneiro, and F. de la Cruz. *Solid St. Comm.*, in press, 1990.
 - ¹¹ A. Caneiro, D. Serafini, F. Prado, H. Ferrari, A. Jiménez Crespo, and J. P. Abriata. *Solid St. Comm.*, 88:355, 1993.
 - ¹² D. J. L. Hong and D. M. Smyth. *private communication*, 1994.
 - ¹³ K. Fueki and Y. Idemoto. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 184:1, 1990.