

Ordenamientos de oxígeno en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

A.A. Aligia^{a,b}, S. Koval^c y R.L. Migoni^{a,c}

^a *International Centre for Theoretical Physics, Strada Costiera 11, P.O.B. 586, 34100 Trieste, Italia*

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

^c *Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura e Instituto de Física de Rosario, Bv. 27 de Febrero 210 bis, 2000 Rosario, Argentina*

Comparamos la energía fundamental de varias superestructuras $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ (HS), propuestas u observadas, con la superestructura en cadenas (CS) para los ordenamientos de los oxígenos dopantes con distintos valores de x en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Nuestro Hamiltoniano modelo contiene: (1) la energía de Madelung, (2) un término que controla la transferencia de carga, lineal en la diferencia de ocupación de huecos entre Cu y O, y (3) efectos de covalencia basados en resultados conocidos sobre el modelo $t - J$ en 1 y 2 dimensiones. La distribución de carga, resultante de minimizar la energía total, depende de dos parámetros que determinamos a partir de datos correspondientes a $x = 1$ y $x = 0,5$. Para composiciones bajas en O encontramos que sólo la CS es estable, mientras que para $x = 7/8$ es más estable una superestructura $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ con sitios regularmente equiespaciados de O vacantes (respecto de la estructura para $x = 1$). Las posiciones atómicas detalladas, así como las interacciones de largo alcance, son cruciales para la estructura electrónica, el mecanismo de transferencia de carga y la estabilidad de las diversas fases, incluso la posibilidad de separación de fases.

We have compared the ground-state energy of several observed or proposed " $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ oxygen (O) ordered superstructures" (HS), with those of "chain superstructures" (CS) (in which the O atoms of the basal plane are ordered in chains), for different compositions x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. The model Hamiltonian contains i) the Madelung energy, ii) a term linear in the difference between Cu and O hole occupancies which controls charge transfer, and iii) covalency effects based on known results for $t - J$ models in one and two dimensions. The optimum distribution of charge is determined minimizing the total energy, and depends on two parameters which are determined from known results for $x = 1$ and $x = 0.5$. We obtain that on the O lean side, only CS are stable, while for $x = 7/8$, a HS with regularly spaced O vacancies added to the $x = 1$ structure is more stable than the corresponding CS for the same x . We find that the detailed positions of the atoms in the structure, and long-range Coulomb interactions, are crucial for the electronic structure, the mechanism of charge transfer, the stability of the different phases, and the possibility of phase separation.

74.72.Bk, 72.15.-v, 61.66.-f, 74.10.+v

El ordenamiento de oxígenos en el plano basal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, y su relación con propiedades electrónicas, particularmente la temperatura crítica, ha sido siempre de gran interés¹. Cerca de finales de la década, había evidencia de orden en cadenas para $x \sim 0,5$, mientras que para x cerca de 0 o 1, se reportó la estructura HS². A su vez, fue determinada la distribución de carga en los planos basales³ y la explicación de estos experimentos se realizó con una extensión del modelo de "lattice-gas" (LG) al modelo de Hubbard de tres bandas H_{3b} ⁴. Experimentos ópticos y de resonancia cuadrupolar nuclear^{5,6} evidencian que los átomos de Cu con coordinación dos, están en oxidación Cu^+ , mientras que los coordinados tres y cuatro son Cu^{+2} , hecho que se desprende del modelo H_{3b} (ver¹). Para $x \sim 0,5$ el "annealing" a temperatura ambiente produce un incremento en T_c debido al aumento de iones Cu doblemente coordinados⁷. A pesar de un entendimiento cualitativo de la relación entre los iones O y la transferencia de carga, y el entendimiento de la termodinámica del orden de oxígenos con el modelo LG^{4,8}, todavía falta una teoría completa autoconsistente de la estructura electrónica y atómica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ y todavía ex-

isten muchas cuestiones controvertidas. Por ejemplo, el modelo LG por sí solo, no da cuenta de la variación $\partial x / \partial \mu$ observada, donde μ es el potencial químico del O⁹. Por otro lado el tratamiento con acoplamientos fuertes a la estructura electrónica explica la concentración de huecos en los planos y su relación con T_c como también la cantidad de Cu^+ , pero los parámetros se mueven dentro de regiones no justificables satisfactoriamente¹. Por otro lado, cálculos *ab initio*, debido a despreciar correlaciones fuertes, no dan cuenta de las fases semiconductoras¹.

Un punto crucial es la estabilidad de HS. A temperatura ambiente CS desaparece en la región semiconductor⁶ pero la situación experimental y teórica hasta el presente no alcanza para dilucidar la naturaleza del estado fundamental. La estructura HS observada por microscopía electrónica parece ser metaestable². Estudios de radiación sincrotrónica para $x \sim 0,2$ proveen fuerte evidencia de la presencia del $\sim 0,2\%$ de una fase parásita BaCu_3O_4 ¹⁰ que explica el patrón de difracción de rayos x para $x \sim 3/8$, adjudicado a un orden de oxígenos¹¹. Este patrón es compatible con la estructura de celda unidad $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ ¹¹ (ver Fig. 1). Por otro lado, experimen-

tos de dispersión de neutrones para $x \sim 3/8$ ¹², in-
fieren una superestructura ordenada de celda unidad
 $2\sqrt{2} \times 4\sqrt{2}$ ^{13,14}. Desde el punto de vista teórico,
no hay un argumento que descarte o confirme HS
^{1,13,15,16}. Un modelo que obtuvo estas superestruc-
turas⁴ está basado en repulsiones coulombianas entre
iones O, con apantallamiento dieléctrico y metálico
y un parámetro ΔE que favorece CS, que tiene en
cuenta la relación entre la transferencia de carga y la
coordinación del Cu^{1,15}. ΔE ha sido calculado con
un modelo de Hubbard extendido, pero el resultado
es muy sensible a los parámetros del modelo. Para
un valor grande pero razonable de ΔE , el estado fun-
damental del modelo estructural es CS, para todo x
^{1,15}.

Debido a la baja densidad de portadores, la energía
de Madelung es un ingrediente fundamental para la
física del $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ^{17,18} y otros superconduc-
tores de alta T_c ¹⁸. Repulsiones O-O de largo alcance
son necesarias para explicar ciertos picos de difracción
difusos observados¹⁹ como también para estabilizar
las estructuras CS observadas¹⁵.

En este trabajo generalizamos modelos previos, in-
cluyendo la energía de Madelung, permitiendo la posi-
bilidad de transferencia de carga, y hallando la dis-
tribución óptima de carga minimizando la energía to-
tal. Se incluyen efectos de covalencia y de correla-
ciones esenciales a la transferencia de carga Cu-O.

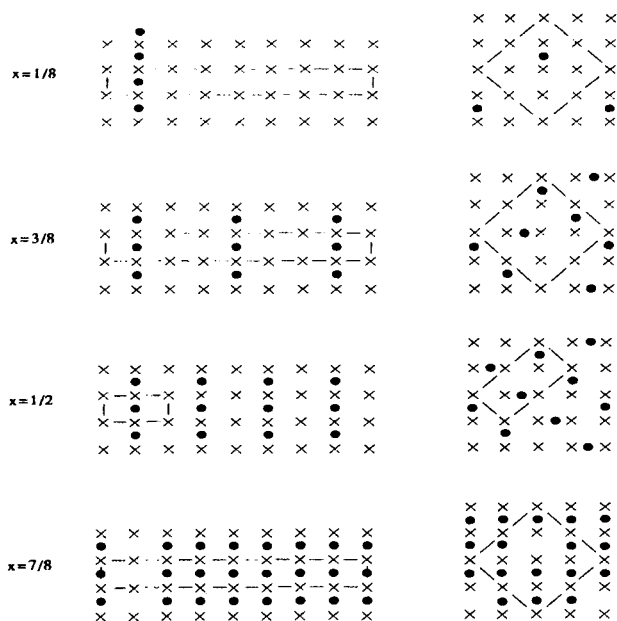


FIG. 1. Superestructuras ordenadas de O en el plano
basal consideradas en este trabajo, para diferentes concen-
traciones de O, x . Izquierda: CS, de celda unitaria $1 \times n$.
Derecha: HS, de celda unitaria $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$. Las cruces de-
notan átomos de Cu(1) y los círculos sólidos representan
átomos O(4), en la notación de^{21,22}

La energía del estado fundamental del sistema por

átomo Y, es:

$$E = E_{Mad} + E_{\Delta} + 2E_{pt} + E_{ch}. \quad (1)$$

E_{Mad} es la energía de Madelung. E_{Δ} es la energía de
los procesos de transferencia de carga $Cu^+ + O^- \rightarrow$
 $Cu^{+2} + O^{-2}$. E_{pt} describe la ganancia de energía
cinética y magnética debido a la covalencia en los
planos superconductores CuO_2 , y E_{ch} es el término
análogo para el subsistema del plano basal $Cu(O)_{2+x}$.
La energía de Madelung se puede escribir como²⁰:

$$E_{Mad} = \frac{e}{2N} \sum_i \beta_i Z_i; \quad \beta_i = e \sum_j \alpha_{ij} Z_j, \quad (2)$$

donde e es la carga elemental, N es el número de
átomos Y en la supercelda, Z_i es la carga del átomo
 i en la supercelda, y β_i es el potencial electrostático
de ese átomo. Detalles del cálculo de E_{Mad} pueden
encontrarse en²⁰. Por simplicidad, asumimos que los
parámetros de red basales son iguales $a = b$ (tomando
el promedio entre ellos), y tomamos las posiciones de
los átomos para tres contenidos de oxígeno distintos:
 $x = 7/8$ ²¹, $x = 0,45$ ²² y $x = 0$ ²². También asumimos
que todos los iones Y son Y^{+3} , los Ba son Ba^{+2} , y que
todos los iones de los planos superconductores Cu(2)
tienen la misma carga (en la notación de^{21,22}), como
así también todos los O(2) y O(3). Despreciando con-
stantes sin importancia, podemos escribir:

$$E_{\Delta} = 3\Delta(Z_{Cu} - 2), \quad (3)$$

donde Z_{Cu} es la carga promedio de todos los átomos
de Cu. En principio, Δ es la diferencia entre el poten-
cial de ionización del Cu^+ y la afinidad electronegativa
del O^- . De todas formas, debería contener también
información de efectos de la repulsión de corto rango,
la ganancia de energía de un singlete de Zhang-Rice lo-
cal¹³ (no incluida en $E_{pt} + E_{ch}$) y la energía cinética de
los huecos del Cu. Tomamos a Δ como un parámetro,
que se asume independiente de x y se determina de tal
forma que la distribución de carga en $YBa_2Cu_3O_{6.5}$
concuere con el experimento.

El número de huecos adicionales en uno de los
dos planos superconductores por celda unitaria es
 $h = 2 + Z_{Cu2} + Z_{O2} + Z_{O3}$, donde Z_{Cu2} , Z_{O2} , Z_{O3}
son las cargas promedios de los átomos Cu(2), O(2)
y O(3) de ese plano. Para la energía cinética como
función de h , tomamos la forma establecida para la
expansión de alta temperatura del modelo $t - J$, con
 $t=0,4$ eV, $J=0,1$ eV²³, generalizado para dar la en-
energía magnética correcta para $h = 0$:

$$E_{pt} = -[\epsilon h + (1 - h)(h + 0,09192)eV]. \quad (4)$$

ϵ representa la energía ganada en formar un singlete
de Zhang-Rice localizado en los planos, respecto de
formarlo en sistemas lineales CuO_3 perfectos^{21,22}.
Tomamos a ϵ como un parámetro determinado por
la distribución de carga experimental para $x = 1$. E_{ch}
se obtiene ajustando resultados exactos para el mode-
lo $t - J$ unidimensional. Los valores $t = 0,85$ eV,
 $J = 0,2$ eV, conducen a buenos resultados para la

conductividad óptica de las cadenas ²⁴. La expresión es ^{24,16}:

$$E_{ch} = [(J - 2t) \sin(\pi(1 - h_c)) - J(0,69 + 0,41h_c)(1 - H_c)]y_1 - Jy_2, \quad (5)$$

donde y_1 es la concentración de O(4) de cadenas perfectas, y_2 es la concentración de iones O(4)⁻² aislados entre dos iones Cu(1)⁺², y h_c es el número de huecos por Cu, adicionados a cadenas (CuO₃)⁻⁴ perfectas.

La energía total E es minimizada respecto de las cargas en el subsistema CuO_{2+x} (conteniendo átomos de Cu(1), O(1) y O(4)), y las cargas promedio Cu(2), O(2), O(3) de ambos planos superconductores. Las cargas de Cu pueden variar entre 1 y 2 y las de oxígeno entre -2 y -1.

Primero aplicamos nuestro tratamiento al caso metálico YBa₂Cu₃O₇, que tiene una distribución de carga bien conocida. Esta es difícil de obtener sólo desde la energía de Madelung, porque este concepto fue desarrollado para aislantes. De hecho, si despreciamos E_{pl} y E_{ch} , todos los huecos van a las cadenas unidimensionales Cu(1)-O(4) que no conducen (debido a distorsiones de Peierls y defectos) y el sistema es aislante. Incluyendo todos los términos en la energía, con $\Delta < 46$ eV y un valor razonable de $\epsilon = 2$ eV, obtenemos que el 60% de los huecos van a las cadenas Cu-O y el 20% van a cada plano superconductor, lo que concuerda con mediciones de conductividad óptica ²⁵ y otros experimentos. Las cargas resultantes, los potenciales de Madelung β_i y las diferentes contribuciones a la energía se muestran en Tabla I. El proceso de minimización se realiza distribuyendo en valores iguales los huecos en los átomos O(2) y O(3) de distintos planos y manteniendo la carga -2 para el oxígeno apical O(1). Los resultados dependen significativamente pero no dramáticamente de ϵ : Para $\epsilon=0$, la cantidad de huecos en cada plano se reduce un 14%.

	Z_i	β_i (V)
Y	3	-29,39
Ba	2	-18,41
Cu(2)	2	-26,22
O(2)	-1,80	20,04
O(3)	-2	21,73
O(2)	-2	21,76
O(3)	-1,80	20,01
Cu(1)	2	-24,35
O(1)	-2	20,11
O(4)	-1,39	15,87
E	-291,32	eV
E_{Mad}	-288,59	eV
E_{Δ}	0	eV
E_{pl}	-1,24	eV
E_{ch}	-1,49	eV

TABLE I. Cargas (Z_i), potenciales (β_i) en distintos sitios atómicos y diferentes contribuciones a la energía total de YBa₂Cu₃O_{6+x} para $x = 1$, $\epsilon = 2$ eV y $\Delta < 46$, 05 eV.

En cambio, las posiciones de los átomos de O y Ba son cruciales. Si se toman las posiciones atómicas correspondientes a $x = 0$, para las cuales los O(1) están más cerca del plano basal que los Ba, obtenemos un dopaje de huecos h de sólo 0,03 en cada plano superconductor CuO₂, mientras que para las posiciones correspondientes a $x = 0,45$, tenemos $h = 0,14$. Para acotar el valor de Δ , hemos calculado la energía y la distribución de carga de las dos superestructuras de Fig. 1 para $x = 1/2$. HS es la que minimiza la energía coulombiana cuando todos los átomos relacionados por operaciones de simetría de la celda unitaria tetragonal, tienen la misma carga ^{26,27}. De todas formas, el estado fundamental es el CS, los iones Cu con coordinación 2 (4), son principalmente Cu⁺ (Cu⁺²) ^{5,3,6}, y 0,1 huecos por Cu van a los planos superconductores ²⁸, en acuerdo con la teoría ^{1,8}. Para lograr esta distribución de carga, nuestro modelo debe satisfacer distintas restricciones en los parámetros. Una de ellas es: $\Delta > \Delta'_{min} = e(\beta_{Op} - \beta_{Cu2}) - \partial E_{pl} / \partial h$, donde β_{Op} es la menor β_i de los átomos de O ocupados de los planos, y β_{Cu2} es el potencial en los átomos Cu(1) con coordinación doble. Si esta restricción no es satisfecha, los huecos de los planos van a los átomos de Cu doblemente coordinados y el sistema se torna aislante. En la Tabla II se muestran las cargas resultantes, los potenciales β_i y las energías de la CS para $\Delta = 31$ eV, ligeramente por encima de Δ'_{min} . Para valores más grandes de Δ (no tan grandes para evitar que los Cu⁺² con coordinación 4, se transformen en Cu⁺), el único cambio es que E y E_{Δ} decrecen proporcionalmente a $\Delta/2$. La cantidad de huecos resultante en cada plano CuO₂ (0,093 por Cu) está en muy buen acuerdo con la experiencia.

	Z_i	β_i (V)
Cu(2)	2	-26,73
O(2)	-1,91	20,34
O(3)	-2	21,15
O(2)	-2	21,16
O(3)	-1,91	20,32
Cu ₂ (1)	1	-12,23
Cu ₄ (1)	2	-24,94
O ₂ (1)	-2	20,18
O ₄ (1)	-2	20,14
O(4)	-1,37	15,59
E	-293,86	eV
E_{Mad}	-276,93	eV
E_{Δ}	-15,5	eV
E_{pl}	-0,71	eV
E_{ch}	-0,73	eV

TABLE II. Similar de la Tabla I, para la CS de $x = 1/2$. Los subíndices de los iones Cu(1) indican su coordinación, y los correspondientes a los iones apicales O(1) refieren a la coordinación del Cu(1) más cercano. Los parámetros son $\epsilon = 2$ eV y $\Delta = 31$ eV.

La evidencia experimental indica que los átomos Cu(1) con coordinación 3 son Cu^{+2} , en particular ciertos experimentos ópticos ⁵, y experimentos NQR en donde el Y es reemplazado por iones más grandes ⁶. Esto también es sugerido por estudios teóricos ^{1,8,16}. Una cota superior para Δ puede obtenerse requiriendo que en la HS para $x = 1/2$, todos los iones de Cu permanezcan como Cu^{+2} y ningún hueco sea transferido a los planos CuO_2 , de modo que el sistema permanezca semiconductor. Esto implica que: $\Delta < \Delta_{Max} = e(\beta_{Op} - \beta_{Cu(1)}) - \partial E_{pl}/\partial h|_{h=0}$. Se obtiene $\Delta_{Max} = 38,29$ eV. Es interesante notar que en relación a ser consistente en este trabajo con las estimaciones del "gap" de transferencia de carga de distintos superconductores de alta T_c ²⁹, deberíamos tomar $\Delta \sim 3,5 \times 10,9$ eV = 38,15 eV. Los resultados para $\Delta < \Delta_{Max}$ se presentan en Tabla III. Comparaciones con la energía de CS (Tabla II), establecen un mínimo para Δ para que CS sea el estado fundamental, $\Delta > \Delta_{min} = 31,34$ eV. De aquí en más, asumimos que $\epsilon = 2$ eV y $\Delta_{min} < \Delta < \Delta_{Max}$ para todo x . Usando este criterio, derivamos conclusiones acerca de la estabilidad de HS en comparación con CS. Comenzamos con $x = 1/8$, calculado con las posiciones atómicas para $x = 0$ ²². Para CS, todos los Cu(1) con coordinación 4, permanecen Cu^{+2} , los doblemente coordinados son Cu^+ , y la mayoría de los huecos aportados por el O neutral que entra en la estructura $x = 0$ para formar la de $x = 1/8$, permanecen en su vecindad: un hueco es transferido al primer vecino Cu^+ y solo 0,09 huecos adicionales por supercelda son distribuidos en los planos. En otras palabras, la carga de la cadena de O(4) es -1,090 y el dopaje de cada plano superconductor es $h = 0,0056$. El potencial en los Cu(1) con coordinación 4 en la supercelda es -24,55 V, mientras que en los doblemente coordinados varía entre -13,24 V y -12,36 V, a medida que aumenta la distancia a las cadenas Cu(1)-O(4). La diferencia de más de 11 V no es tenida en cuenta en modelos tipo Hubbard, que no incluyen una repulsión U_{pd} grande entre primeros vecinos Cu-O de forma apropiada ^{1,4,16}. β_i en los átomos de la cadena O(4) es 13,12 V. En los planos CuO_2 y los O apicales, β_i tiene valores similares a los mostrados en Tablas I y II.

	Z_i	β_i (V)
Cu(2)	2	-28,05
O(2)	-2	19,79
O(3)	-2	19,81
Cu(1)	2	-21,40
O(1)	-2	21,78
O(4)	-2	21,25
E	-294,03	eV
E_{Mad}	-293,93	eV
E_{Δ}	0	eV
E_{pl}	0	eV
E_{ch}	-0,1	eV

TABLE III. Similar a Tabla I para la HS ("herringbone" ¹⁰) para $x = 1/2$, y $\Delta < 40,29 - \epsilon$.

En la HS para $x = 1/8$, todos los iones O son O^{-2} y todos los Cu(1) con coordinación 3, son Cu^{+2} . β_i en estos átomos es -23,82 V, mientras que en los restantes iones doblemente coordinados $\text{Cu}(1)^+$, es ~ -12 V. En los iones O(4), $\beta_i = -18,30$ V y los otros β_i son similares a los de Tabla III. Para $\Delta = \Delta_{min} = 31,34$ eV, la energía total de CS es -296,33 eV, ligeramente menor que la de HS (-296,07 eV). Aunque la energía de Madelung de la última es menor (-272,57 eV en comparación con -268,63 eV de la CS), La CS tiene menor energía ya que ioniza la mitad de los iones $\text{Cu}(1)^+$ de la estructura $x = 0$ y por lo tanto, Δ es menor. Para valores más grandes de Δ , la diferencia se incrementa linealmente con $\Delta/8$. Luego, CS es el estado fundamental para $x = 1/8$.

Bajo ciertas consideraciones generales, usando un modelo de Hubbard multibanda incluyendo U_{pd} , uno de nosotros mostró que las superestructuras tipo HS tienen menor energía en la fase semiconductor si ningún hueco entra en los O(1) (apicales) ¹⁶. Cual es la razón de la discrepancia con los presentes resultados? Por un lado, los efectos de repulsiones más allá de primeros vecinos son importantes. Por ej., en modelos de Hubbard usuales, la energía necesaria para sumar un hueco en la cadena de átomos O(4) con ambos primeros vecinos Cu^{+2} es $\epsilon_p + 2U_{pd}$ independientemente del resto de la estructura atómica y electrónica. De todas formas, como se explicó más arriba, esta energía es 13,12 eV para la CS, y 5,28 eV más grande para la HS. Por otro lado, para obtener la presente distribución de carga de la CS con el modelo de Ref. ¹⁶, se requiere que $\epsilon_p < \epsilon_d + 2U_{pd}$, contrariamente a lo que se espera en los planos CuO_2 ³⁰, y una de las hipótesis de ¹⁶. Como se estableció claramente en Ref. ¹⁶, ese cálculo apuntó a discutir los efectos de covalencia despreciando las repulsiones Cu-O más allá de primeros vecinos y asumiendo que eran pequeñas. Sin embargo, encontramos que las repulsiones de largo rango son esenciales.

Luego, analizamos las superestructuras correspondientes a $x = 3/8$ con las posiciones atómicas tomadas de datos para $x = 0,45$. El comportamiento general de la distribución de carga y los potenciales es similar a los de $x = 1/8$. Los Cu(1) doblemente coordinados permanecen Cu^+ , mientras que los Cu con coordinación más alta son Cu^{+2} . Para CS, la carga de O(4) es -1,37 y el dopaje por Cu de los planos superconductores es $h = 0,07$. El potencial en los sitios de dos O(4) de la celda unitaria es 15,01 V y en los restantes O(4) es 16,12 V. β_i en los Cu(1) con coordinación 4 está cerca de -25 eV, y los potenciales para los Cu(1) doblemente coordinados varía entre -11,45 V y -13,17 V. Para HS, todos los iones O son O^{-2} , los β_i de los O(1) son $\sim 20,8$ V, y los potenciales en los Cu(1) con coordinación 4 (2) son aprox. -22 V (-10,35 V). Notamos que manteniendo esta distribución de carga, hay por los menos dos superestructuras con menor energía ¹⁴, una de ellas provee el mejor ajuste a los datos de dispersión de neutrones ^{14,12}. La diferencia entre la energía de Madelung de las superestructuras de Fig. 1 y la de más baja energía de las mencionadas es 0,17

eV¹⁴. Incluyendo esta corrección, la superestructura de más baja energía de celda unidad $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ para $\Delta = \Delta_{min} = 31,34$ eV tiene energía -294,62 eV, ligeramente más chica que la de CS (-294,56 eV). Dado que un Δ creciente favorece CS por un término proporcional a $3\Delta/8$, hay un cruce a $\Delta_c = 31,50$ eV y para $\Delta_c < \Delta < \Delta_{Max} = 38,29$ eV, la CS tiene menor energía. Si las superestructuras de $x = 3/8$ son analizadas con las posiciones atómicas correspondientes a $x = 0$ en lugar de $x = 0,45$, el mismo comportamiento es observado. Δ_c se incrementa ligeramente hasta 31,85 eV. El dopaje de los planos para CS se reduce a $h = 0,02$. La energía decrece en $\sim 0,6$ eV para ambas estructuras. Esta diferencia se hace significativa cuando uno considera la posibilidad de separación de fases (SF): las estructuras con $x = 3/8$ calculadas con las posiciones para $x = 0$ ($x = 0,45$)²² son estables (inestables) contra la SF en fases con $x = 1/8$ (calculadas con las posiciones para $x = 0$) y $x = 1/2$ (calculadas con las posiciones para $x = 0,45$). Como no sabemos exactamente todas las posiciones atómicas de las concentraciones de interés, no podemos concluir algo definitivo concerniente a SF. Sin embargo, la relajación de la red es muy importante y favorece SF³¹. La última comparación entre los dos tipos de superestructuras que hemos hecho es para $x = 7/8$. Debido a que no incluimos correcciones covalentes para las cadenas de Cu(1)-O(4) de longitud intermedia presentes en HS (ver Fig. 1), descartamos $E_{pl} + E_{ch}$ en esta comparación. De acuerdo a Tabla I, la magnitud de los términos despreciados es ~ 3 eV. Como en los casos previos, solo los iones de Cu doblemente coordinados son +1 y el resto es Cu⁺². Como consecuencia de despreciar la covalencia, todos los O de los planos CuO₂ son O⁻², y todos los O(4) son O⁻, excepto uno de los cuatro O(4) de la celda unitaria $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$, más cercano a la vacancia adicional O(4), que es O⁻². Para CS, β_i para iones Cu(1)⁺ con coordinación doble es -9,14 V y para Cu(1)⁺² con coordinación 4, cae cerca de -19,5 V. El potencial en todos los iones apicales O(1) (O(4) de cadenas) es aprox. 22 V (16,7 V), con una pequeña variación con la distancia a las cadenas de vacancias Cu(1)-O. Para HS, β_i en los iones Cu(1)⁺² con coordinación 4 es -23,10 V, excepto en el vecino más cercano a O(4)⁻² que es -27,48 V. En los iones Cu(1)⁺² con coordinación 3 (el ión más cercano a O(4)⁻²), β_i es también -23,10 V, y en los iones Cu(1)⁺² con coordinación 3 de la celda unitaria, $\beta_i = -18,73$ V. En los iones O(4)⁻² tenemos $\beta_i = 17,57$ V. El potencial en otros sitios O(4) (ocupados por iones O⁻¹) varía entre 12,42 V y 14,57 V.

La energía de la HS para $x = 7/8$ es $E = E_{Mad} = -292,44$ eV. Esta es menor que la energía $E = E_{Mad} + E_{\Delta}$ para CS, aún para el valor máximo $\Delta = \Delta_{Max} = 38,29$ eV, para el cual $E = -291,40$ eV. Incluyendo $E_{pl} + E_{ch}$ esta energía decrece a -292,92 eV, pero en principio uno espera un decrecimiento similar para HS. También para $\Delta = \Delta_{min} = 31,34$ eV, aún incluyendo $E_{pl} + E_{ch}$, la energía de la CS es -291,85 eV, mayor que la de HS. Concluimos que nuestro mod-

elo prefiere esta última, como la superestructura del estado fundamental.

En conclusión, hemos estudiado el interjuego entre las estructuras electrónica y atómica del YBa₂Cu₃O_{6+x} por un original tratamiento basado en la energía de Madelung y el costo de los procesos de transferencia de carga $Cu^+ + O^- \rightarrow Cu^{+2} + O^{-2}$. El efecto de covalencia es incluido como corrección. Este tratamiento es motivado por el hecho que cálculos de primeros principios fallan al describir sistemas semiconductores, la energía de correlación despreciada es aprox. 0,6 eV y depende del orden de oxígenos¹. También, en los modelos de acoplamiento fuerte usados^{1,8,32,33}, se desprecian las repulsiones de largo alcance y los parámetros no son bien conocidos. Una dificultad particular de los modelos tipo Hubbard aplicados a sistemas con defectos y baja simetría, es que requiere de un largo número de parámetros, para describir el problema correctamente. También resulta difícil incluir repulsiones de largo alcance en diagonalizaciones exactas de modelos de Hubbard^{34,35}. Investigamos la estabilidad de "estructuras en cadenas" (CS) de celda unidad $1 \times n$ (n entero) en comparación con superestructuras de celda unidad $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ (HS). Para $x < 0,4$ y a temperatura ambiente, la evidencia experimental es contra CS. Mencionamos que en experimentos de fotoconductividad³⁶, la resistividad decrece fuertemente como consecuencia del bombeo de huecos a los planos CuO₂, y el ordenamiento en cadenas (presumiblemente cortas) es favorecido energéticamente dada la gran ocupación de huecos en los planos (esto se puede inferir de los valores de los potenciales hallados previamente, o de argumentos dados en^{1,37}). Cuando la iluminación cesa, la resistividad retorna a los valores altos originales, mostrando que el verdadero estado de equilibrio no es CS. De todas formas, es posible que a bajas temperaturas una transición de fase tome lugar (difícil de detectar debido a la lenta cinética de los O a baja temperaturas), y el estado fundamental sea CS. El presente resultado soporta esta conclusión. Es razonable esperar que HS sea favorecida por la entropía a temperaturas moderadas: para CS, el costo en energía de los desplazamientos de un O a la posición más cercana permitida rompiendo las cadenas es alto. Este no es el caso para HS¹⁴. De hecho, este término de entropía es esencial para explicar los resultados de difracción de neutrones para $x \sim 3/8$ ¹² en términos de una superestructura $2\sqrt{2} \times 4\sqrt{2}$ ¹⁴.

El modelo estructural de Aligia, Garcés y Bonadeo^{1,15,27} está basado en repulsiones Coulombianas entre cualquier ión O(4) de los dos planos basales, apantallados por portadores libres y polarización dieléctrica. Excepto para energías de estabilización altas de las cadenas ΔE , CS es inestable en este modelo para $x \sim 1/8$ debido al gran costo de energía Coulombiana O-O para ordenar átomos O(4) en cadenas Cu(1)-O(4). El resultado presente muestra que despreciar el apantallamiento electrónico en la fase semiconductor es incorrecto: para $x = 1/8$ y CS, la carga resultante ~ -1 de O(4), es apantallada por los primeros veci-

nos $\text{Cu}(1)^{+2}$, y el costo de energía Coulombiana para construir CS no es tan alto. En cambio, obtenemos que el costo de poner una línea *vacancias* de O en la estructura $x = 1$, no es eficientemente apantallado y por lo tanto, para $x \sim 1$, CS no es favorable. Otros resultados que deberían ser revisados, conciernen el conteo de agujeros en los planos y el plateau de 60K en la temperatura crítica superconductor ^{1,4,8,32,33}. El resultado presente sugiere que el rol del oxígeno apical O(1), no es tan importante como fue previamente asumido ^{1,4,32}, y las posiciones de los átomos y la relajación de la red son cruciales en el balance de carga, y también en la posible separación de fases con diferentes x ³¹.

El apantallamiento dieléctrico y de portadores libres, despreciado en este tratamiento, parecen jugar un rol esencial en este problema ²⁹. En la fase semiconductor, un formalismo que tiene en cuenta energías de Madelung, potenciales y polarizabilidades atómicas ³⁸, podría ser aplicado a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ para $x < 0,4$ como extensión y mejoramiento del presente tratamiento.

-
- ¹ A.A. Aligia and J. Garcés, Phys. Rev. B **49**, 524 (1994); in *Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods*, Eds. J.L. Morán López and J.M. Sanchez (Plenum Press, New York, 1996), p. 273, and references therein.
- ² J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, W.H.M. Bruggink, and H. Verweij, Physica C **159**, 831 (1989), and references therein.
- ³ W.W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G.F. Brennert, R.J. Cava, B. Batlogg, and L.W. Rupp, Phys. Rev. B **39**, 831 (1989).
- ⁴ A.A. Aligia, J. Garcés and H. Bonadeo, Phys. Rev. B **42**, 10226 (1990); A.A. Aligia, Solid State Commun. **78**, 739 (1991).
- ⁵ H. Tolentino, A. Fontaine, F. Baudalet, T. Gourieux, G. Krill, J.Y. Henry, and J. Rossat-Mignod, Physica C **192**, 115 (1992).
- ⁶ H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, and Yu. Baikov, Physica C **267** (1996) 191.
- ⁷ J. Kircher, E. Brücher, E. Schönherr, R.K. Kremer, and M. Cardona, Phys. Rev. B **46**, 588 (1992).
- ⁸ H. Haugerud, G. Uimin and W. Selke, Physica C **275**, 93 (1997), and references therein.
- ⁹ P. Schleger, W.N. Hardy, and H. Casalta, Phys. Rev. B **49**, 514 (1994).
- ¹⁰ F. Yakhov, V. Plakhty, A. Stratilatov, P. Burlet, J.P. Lauriat, E. Elkaim, J.Y. Henry, M. Vlasov and S. Moshkin, Physica C **261**, 315 (1996).
- ¹¹ R. Sonntag, Th. Zeiske, and D. Hohlwein, Physica B **180-181**, 374 (1992).
- ¹² R. Sonntag, D. Hohlwein, T. Brückel, and G. Collin, Phys. Rev. Lett. **66**, 1497 (1991).
- ¹³ A.A. Aligia and J. Eroles, Physica C **272**, 197 (1996), and references therein.
- ¹⁴ A.A. Aligia, Europhys. Lett. **18**, 181 (1992).
- ¹⁵ A.A. Aligia and J. Garcés, Solid State Commun. **87**, 363 (1993).
- ¹⁶ A.A. Aligia, Europhys. Lett. **26**, 153 (1994).
- ¹⁷ J. Kondo, Y. Asai, and N. Nagai, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 4334 (1988).
- ¹⁸ J.B. Torrance and R.M. Metner, Phys. Rev. Lett. **63**, 1515 (1989).
- ¹⁹ A.A. Aligia, Phys. Rev. Lett. **65**, 2475 (1990); A.A. Aligia, Phys. Rev. B **47**, 15308 (1993).
- ²⁰ A.A. Aligia, S. Koval, and R. Migoni, Solid State Commun. **95**, 21 (1995).
- ²¹ M. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, and A. Furrer, Z. Phys. B **90**, 13 (1993).
- ²² R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., and L.W. Rupp Jr., Physica C **165**, 419 (1990).
- ²³ R. Fehrenbacher and T.M. Rice, Phys. Rev. Lett. **70**, 3471 (1993).
- ²⁴ A.A. Aligia, E. Gagliano, and P. Vairus, Phys. Rev. B **52**, 13601 (1995).
- ²⁵ Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S.H. Blanton, U. Welp, G.W. Crabtree, Y. Fang, and J.Z. Liu, Phys. Rev. Lett. **65**, 801 (1990).
- ²⁶ A.A. Aligia, H. Bonadeo, and J. Garcés, Phys. Rev. B **43**, 542 (1991).
- ²⁷ A.A. Aligia, J. Garcés, and H. Bonadeo, Physica C **190**, 234 (1992).
- ²⁸ Z.Z. Wang, J. Clayhold, N.P. Ong, J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. McKinnon, and G.W. Hull, Phys. Rev. B **36**, 7222 (1987).
- ²⁹ Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **43**, 2968 (1991).
- ³⁰ J.B. Grant and A.K. Mc Mahan, Phys. Rev. Lett. **66**, 488 (1991), and references therein.
- ³¹ A.A. Aligia, J. Garcés, and J.P. Abriata, Physica C **221**, 109 (1994).
- ³² P. Vairus, A.A. Aligia, and J. Garcés, Physica C **235-240**, 301 (1994).
- ³³ A. Latgé, E.V. Anda, and J.L. Morán López, Phys. Rev. B **42**, 4288 (1990).
- ³⁴ J. Riera and E. Dagotto, Phys. Rev. B **51**, 5989 (1995).
- ³⁵ A.A. Aligia and J. Garcés, Phys. Rev. B **52**, 6227 (1995).
- and E. Lähderanta and C. Ayache,
- ³⁶ E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, D. Lederman, and I.K. Schuler, Phys. Rev. B **49**, 3675 (1994).
- ³⁷ A.A. Aligia, Phys. Rev. Lett. **73**, 1561 (1994).
- ³⁸ M. Sepiarsky, M.G. Stachiotti, and R.L. Migoni, Phys. Rev. B **52**, 4044 (1995), and references therein.