



CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Laddningsbärarnas orbitalsymmetri i högtemperatursupraledaren yttriumbarium-kopparoxid

Kandidatarbete

Viktor Axelsson, Johannes Orstadius, Harald Ottedag

Orbital symmetry of charge carriers in the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

Abstract

Some 30 years after its discovery, the origin of superconductivity in cuprates and other high-temperature superconductors remains uncertain. Contrary to traditional metallic superconductors, cuprates need to be doped with electrons or holes to obtain the charge carriers necessary for superconductivity. While it is agreed that the charge carriers are located primarily on oxygen ions, what orbitals they occupy is still under debate. The Zhang-Rice model assumes that their location is a linear combination of copper $3d_{x^2-y^2}$ and oxygen $2p_{x,y}$ orbitals in the copper-oxide planes, meaning the oxygen hole states would be of σ symmetry (along the binding axes). However models providing important predictions have emerged that require coexistence of oxygen holes with σ and π (orthogonal to binding axes) symmetry. This work studies how the symmetry of the hole-harboring oxygen states at the Fermi level varies with doping level x in the cuprate $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO). Density Functional Theory (DFT) simulations are employed to calculate polarized oxygen K-edge X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) spectra for all oxygen positions in this material. This allows the energy and symmetry of the states to be studied as a function of x for each oxygen. Total XAS spectra for $x = 0, 5$ and $x = 1$ is compared to experimental spectra and possible implications are discussed. In particular, Partial Density of State (PDOS) calculations for oxygen 2p-orbitals are used to investigate proposed correlations between electronic structure and position of the Ba^{2+} ions in the lattice.

Sammanfattning

Nära 30 år efter upptäckten av högttemperatursupraleddning är dess ursprung i kupraterna och övriga högttemperatursupraleddare fortfarande inte klarlagt. Hos kupraterna i motsats till traditionella metalliska supraleddare behöver laddningsbärarna i form av elektroner eller hål tillsättas genom dopning. Experiment har visat att de indopade hålen lokaliseras på gitterets syrejoner. Vilka av syrets orbitaler de besätter är dock omdebatterat. Zhang-Ricemodellen beskriver hålens position som en linjärkombination mellan kopparjoners $3d_{x^2-y^2}$ -orbitaler och syrejoners $2p_{x,y}$ -orbitaler i kupraternas kopparoxidplan. Hål hos syrejonerna besitter då tillstånd med σ -symmetri (på de lokala bindningsaxlarna). Modeller som lyckats göra ett flertal förutsägelser har dock uppkommit baserade på förutsättningen att hålbärande syreorbitaler med *både* σ och π -symmetri (ortogonala mot de lokala bindningsaxlarna) hos syrejonerna existerar samtidigt vid Fermi-nivån. I den här studien bestäms symmetrin hos syrejonernas hålbärande orbitaler som funktion av dopningsgrad x i kupraten $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO). Simuleringar baserade på täthetsfunktionalteori (DFT) utnyttjas för att beräkna polariserade syre-K-kant-röntgenabsorptionspektra för varje syreposition i gittret. Det möjliggör bestämning av energi och symmetri av de hålbärande tillstånden *för varje syreposition*. Vidare jämförs totala röntgenabsorptionsspektra för $x = 0,5$ och $x = 1$ med experimentella spektra och avvikelser diskuteras. I synnerhet beräknas partiella tillståndstätheter (PDOS) för syre-2p-orbitaler för att undersöka en föreslagen relation mellan elektronstruktur och Ba^{2+} -jonernas position i gittret.

Innehåll

1 Inledning	4
2 Bakgrund	4
2.1 Supraledningstillståndet	4
2.2 Kuprater	6
2.3 Högtemperatursupraledning	8
2.4 Orbitalsymmetri	9
3 Syfte	12
4 Avgränsningar	13
5 Metodteori	13
5.1 Täthetsfunktionalteori	13
5.2 Röntgenabsorptionsspektroskopi (XAS)	15
6 Simuleringar	15
7 Resultat och diskussion	17
7.1 Geometrioptimeringens kvalitet som funktion av parametrar . . .	17
7.2 Syftesrelaterade resultat och diskussion	19
8 Slutsats	27

1 Inledning

1911 fann den holländske fysikern Heike Kamerlingh Onnes att den elektriska resistansen hos kvicksilver abrupt försvann vid temperaturen 4,2K[1]. Ytterligare experiment visade att en betydande andel av alla periodiska systemets metaller betedde sig på liknande sätt, och Kamerlingh gav vid mottagandet av sitt nobelpris fenomenet namnet supraledning. Varför resistansen hos kvicksilver och ett flertal andra metaller försvinner tvärt vid mycket låga men nollskilda temperatur blev en av förra seklets största forskningsgåtor inom fysik. Såväl Bohr som Einstein, Heisenberg, London, Pauli och Laue hade framlagt inkorrekta eller ofullständiga teorier [18] innan en framgångsrik förklaring [5] presenterades 1957.

Knappa trettio år senare väcktes gåtan till liv igen, då Bednorz och Müller [8] fann ett material som var supraledande vid högre temperatur än vad de tidigare modellerna kunde förklara. Materialet var inte en metall som de traditionella supraledarna utan ett kristallint oxidmaterial; en keram. Idag har man hittat keramiska ämnen som blir supraledande vid temperaturer så höga som 164 K under tryck [2], men de bakomliggande mekanismerna som gör detta möjligt är ännu okända. Sökandet efter nya mekanismer är idag åter en av de stora gåtorna inom fasta tillståndets fysik[19] och utgör forskningsområdet *högtemperatursupraledning* (HTSL).

Högtemperatursupraledare har funnit viktiga tekniska tillämpningar i svävande *Magnetic Levitation*(MagLev)-tåg, inom modern medicinsk teknik samt inom energiteknik. Dock måste den vanligaste högtemperatursupraledaren i dessa applikationer fortfarande kylas till 180 minusgrader, vilket begränsar användningsmöjligheter och energieffektivitet. En supraledare som fungerar vid rumstemperatur skulle öppna för omfattande tillämpningar inom hållbar energi och elektronik, såsom storskaliga elnät med försumbar resistans. För att kunna syntetisera nya, bättre supraledare krävs dock bättre förståelse för mekanismerna bakom HTSL.

I den här studien genomförs datorsimuleringar med syfte att undersöka en skiljelinje mellan flera modeller för HTSLs uppkomst: laddningsbärarnas orbitalsymmetri. Simuleringarna appliceras på den i tillämpningar vanligaste högtemperatursupraledaren yttrium-barium-kopparoxid (YBCO). En klarare bild av laddningsbärarnas dynamik är en förutsättning för att förstå uppkomsten av HTSL i materialet.

2 Bakgrund

2.1 Supraledningstillståndet

Tre storheter påverkar det supraledande tillståndet: temperatur, extern magnetisk fältstyrka samt den strömtäthet som flödar genom supraledaren[19]. Blir någondera tillräckligt stor försvinner supraledningen. Gränserna i respektive storhet benämns supraledarens kritiska temperatur, kritiska fält respektive kritiska strömtäthet.

Eftersom resistans kommer ur kollisioner mellan de rörliga elektronerna och de stationära jonerna i metallen samt kollisioner elektroner sinsemellan[3], medger den klassiska fysiken att det skulle kunna finnas resistanslösa, perfekta ledare vid absoluta nollpunkten där molekylär rörelse avstannar. Den hastiga reduk-

tionen av resistans vid en nollskild temperatur hos supraledare kan däremot inte förklaras inom klassisk fysik.

Likaså hade man hos en perfekt ledare i klassisk fysik väntat sig att vid påläggande av ett yttre magnetfält, så skulle ytströmmar bildas på ledarens yta som ger upphov till ett magnetfält inne i ledaren, precis så stort att det yttre magnetfältet elimineras. Det är en egenskap som kallas perfekt diamagnetism. Även här skiljer sig supraledare, då ett material som blir supraledande dessutom stöter bort magnetfält som finns i materialet sedan tidigare[20]. Supraledares magnetiska effekter, som bland annat möjliggör för magneter att sväva ovanför en supraledare utan energitillförsel, har därför fått ett eget namn: Meissner-effekten.

Skälet till skillnaderna mellan supraledare och de perfekta ledare som klassiska fysiken kan förutsäga, är att supraledningstillståndet är kvantmekaniskt till sin natur. Vid supraledning agerar inte elektroner som individuella laddningsbärare, utan elektronerna är kopplade till varandra. Alla elektroner vid ferminivån i supraledaren sammanflätas i ett globalt kvanttillstånd vari de inte kan kollidera. Nobelpristagaren Robert Schrieffer har beskrivit tillståndet som att elektronerna dansar i takt[4].

För att elektronerna åter ska kunna kollidera och resistans uppstå, måste hela den globala sammanflätningen brytas. Det är först vid en supraledares kritiska temperatur som de termiska vibrationerna blir tillräckligt starka för att åstadkomma detta.

1950 genomfördes experiment [21][22] som ledde närmare förklaringen av supraledningstillståndets uppkomst i traditionella supraledare. De visade att den kritiska temperaturen hos en supraledande metall förändrades genom att blott förändra isotopsammansättningen hos metallen. Det indikerade att supraledningen var beroende av atomkärnorna och deras massa, inte enbart av elektronerna och deras interaktioner. Mot denna bakgrund kunde Bardeen, Cooper och Schrieffer (BCS) år 1957 formulera en teori [5] som framgångsrikt förklarade den traditionella supraledningens mekanismer.

BCS postulerade att vibrationerna som en elektron i rörelse orsakar hos atomkärnorna runtomkring, på grund av att elektronen drar till sig de positivt laddade kärnorna, gör att en annan förbipasserade elektron kan dras i riktning mot den nu tätare gruppen av atomkärnor där den första elektronen passerat. BCS menar således att ett supraledande tillstånd är korrelationer mellan elektronernas vågfunktioner, medierad av materialets gittervibrationer. I kvantmekanisk terminologi, där atomgitterets vibrationer beskrivs som fononer, benämns mekanismen elektron-fonon-interaktion.

Den attraktiva nettokraften mellan två elektroner leder till en parning mellan dem, med effekten att elektronerna som var för sig är partiklar av typen fermioner (halvtalsspinn) tillsammans agerar som en boson (heltalsspinn). Dessa boson-liknande elektronpar benämns Cooperpar. Till skillnad från fermioner så följer bosoner ej Paulis uteslutningsprincip¹, och Cooperparen har därför möjlighet att kollapsa till ett enda, globalt kvanttillstånd: supraledningstillståndet. Denna typ av kollaps till ett gemensamt kvanttillstånd benämns för vanliga bosoner *Bose-Einsteinkondensation*. I en supraledare är det dock endast laddningsbärarna vid ferminivån (ledningselektronerna, i en traditionell

¹Paulis uteslutningsprincip konstaterar att fermioner (exempelvis elektroner) ej kan anta samma kvanttillstånd. Därför måste den rumsliga fördelningen och/eller spinn skilja sig åt mellan två elektroner.

metallsupraledare) som bidrar till supraledningen och därmed deltar i kvanttillståndet, inte kristallen som helhet.

Storleksordningen på den energi som krävs för att bryta supraledningstillståndet är ett fåtal millielektronvolt (meV)[5]. Detta kan jämföras med att varje grad som temperaturen stiger över den absoluta nollpunkten, tillför termiska vibrationer i storleksordningen tiondels millielektronvolt (0,1 meV). BCS-teorins förutsägelse är därför att supraledning skulle kunna påträffas vid temperaturer upp till några tiotal Kelvin. Bardeen, Cooper och Schrieffer erhöll Nobelpriset för sin teori 1972.

2.2 Kuprater

Idag har högtemperatursupraledare med kritiska temperaturer upp till 164K identifierats, och god enighet råder om att supraledningstillståndet vid dessa temperaturer ej kan uppkomma genom BCS-teorins elektron-fonon-interaktioner. Anmärkningsvärt är att högtemperaturledande keramer i motsats till de traditionella metalliska ² supraledarna har mycket dålig elektrisk ledningsförmåga; i sina grundtillstånd är de isolatorer eller halvledare[19]. Vidare utgörs samtliga högtemperatursupraledare med kritiska temperaturer över kväves kokpunkt³ av en och samma typ av keram: kopparoxider, vanligen kallade kuprater.

Strukturmässigt har kupraterna ett flertal gemensamma drag. I figur 1 visas den oftast tillämpade kupraten, yttrium-barium-kopparoxid (YBCO) med den kemiska formeln $YBa_2Cu_3O_7$ ⁴

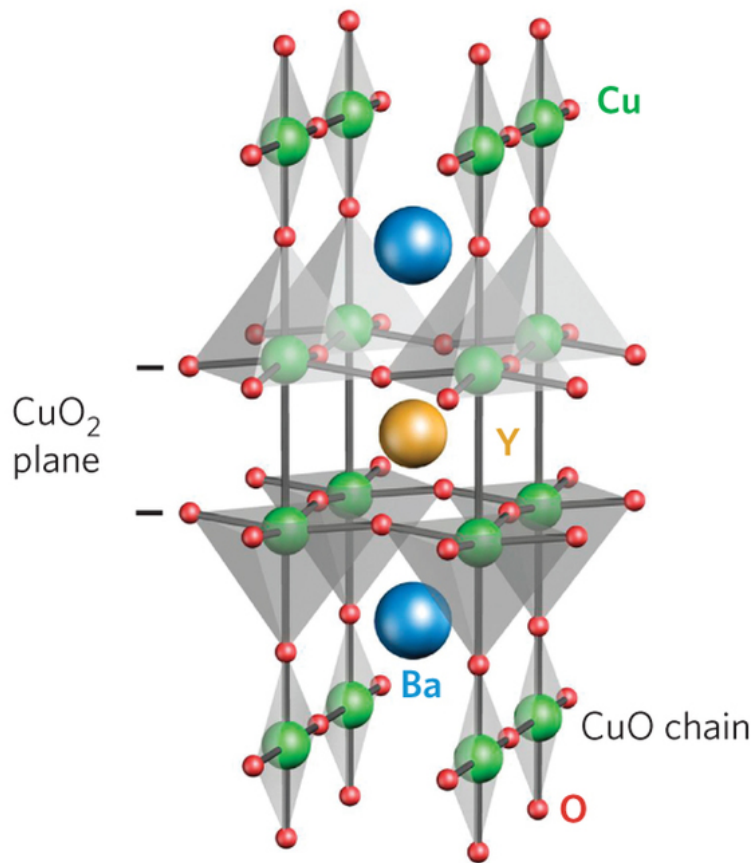
I figuren syns de kopparoxidplan som är gemensamma för alla kuprater. Experiment har visat att den största delen av strömmen i det supraledande tillståndet färdas längsmed kopparoxidplanen, vilket har lett många till att kalla kupraterna för tvådimensionella supraledare. Detta är dock sannolikt en överförenklad bild, då de mellanliggande atomerna (de s.k. buffertlagren) visat sig ha en avgörande roll för supraledningen. Buffertlagret har en direkt påverkan på kopparoxidplanet genom att jonerna i buffertlagren bidrar till kristallfältet (det sammanlagda elektriska fältet från negativa och positiva joner i kristallen), som påverkar elektronstrukturen i hela kristallen inklusive kopparoxidlagret.

För att YBCO och andra kuprater ska övergå från isolatorer eller halvledare till supraledare måste de dopas. Det innebär för YBCO att ytterligare syreatomer adderas, vilka hamnar i positionen som markerats i figur 1. Eftersom detta tillagda syre är neutralt, medan resterade syrejoner i kristallen har oxidations-tal -2, kommer övriga joner i kristallen att dela med sig av sina elektroner till de indopade syreatomerna. Effekten blir att elektroner försvinner från kristallens befintliga joner och lämnar kvar hål varför dopningen av kuprater benämns håldopning, analogt med att oxidationstalet ändras från -2 till -1 hos hålbärande syrejoner resulterande i att ett genomsnittligt oxidationstal *under* -2. Sådana elektronhål kan agera mobila laddningsbärare på samma sätt som elektroner.

²Enstaka undantag från de tidiga de "traditionella" supraledarnas metalliska natur fanns, såsom det kristallina oxidmaterialet $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ med kritisk temperatur på 13K, men det fanns vid den aktuella tidpunkten goda skäl att tro att även denna rymdes inom BCS-teorins principer[8].

³Kväves kokpunkt är av stor praktisk vikt eftersom flytande kväve är avsevärt billigare än andra kylmedier såsom flytande helium

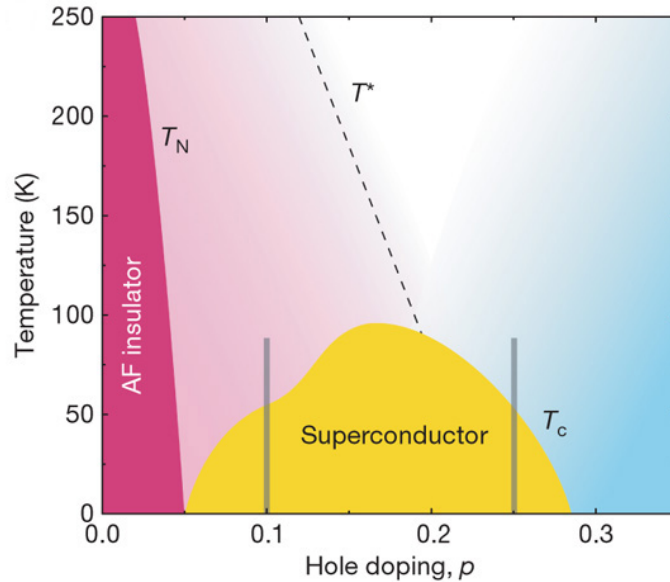
⁴Andra former finns, men den ovan återgivna är vanlig och går under beteckningen Y123; refererande till förhållandet 1:2:3 mellan antalet yttrium-, barium- respektive kopparjoner.



Figur 1: Struktur hos högtemperatursupralederen YBCO, hämtad ur [13].

YBCO är supraledande i formen $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ där x sträcker sig mellan ungefär 0,35 och 1. I fasdiagrammet i figur 2 ses hur den kritiska temperaturen för YBCO varierar som funktion av håldopningsgrad. Även det kritiska fältet och den kritiska strömtätheten ökar med dopningen, fram till den optimala dopningspunkt där de kritiska gränserna når sina maxima, vilket för YBCO infaller strax under $x=1$.

Ytterligare en gemensam nämnare för kupraterna är att de vid ingen eller mycket låg dopning uppvisar antiferromagnetism (AFM) i kopparoxidplanet (se figur 2). Det innebär att närliggande elektroners spinn pekar i motsatt riktning. I 2D erhålls då ett shackrutemönster av uppspinn och nedspinn i enlighet med Figur 3. Det är de yttersta, oparade (valens)elektronerna hos närliggande atomer vars spinn beskrivs. Eftersom syre har ett jämnt antal elektroner är det kopparjonerna i kopparoxidplanet som uppvisar AFM. Figur 5 skulle sålunda



Figur 2: Fasdiagram för YBCO. Hämtad ur [11]

kunna sägas föreställa spinnen hos kopparjonernas yttersta elektroner i ett kopparoxidplan innan dopning. När supraledaren dopas, plockas elektroner bort från planet en efter en, i analogi med att pilar i Figur 5 försvinner, och AFM-ordningen avtar.

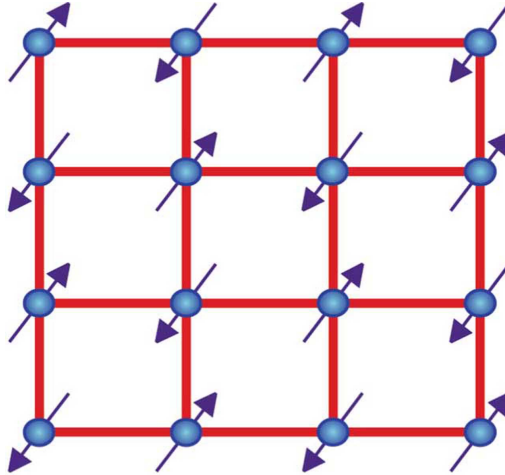
Det står klart att AFM är tätt kopplat till supraledningen hos kuprater, men delade meningar råder kring huruvida AFM konkurrerar med supraledningsfasen, bidrar till uppkomsten av den, eller på mikroskopisk nivå samexisterar med den.

2.3 Högtemperatursupraledning

Samma Cooperpar-kondenserade supraledningstillstånd som råder i traditionella supraledare, återfinns i identisk form hos högtemperatursupraledare. Skillnaden består endast i hur tillståndet uppkommer; vilken typ av laddningsbärare som de "boson-lik" paren utgörs av, och vilken mekanism som parar ihop dem. I synnerhet det senare är intensivt debatterat, men även kring vilka de boson-lik parens byggstenar är råder osäkerhet; hål, elektroner, eller någon annan typ av enhet.

Några av frågorna där intensiv forskning pågår kan nu sammanfattas:

1. Vilken/vilka mekanism/mekanismer som svarar för den attraherande kraften i parningen.
2. Vilka parens fysikaliska byggstenar är.



Figur 3: Antiferromagnetisk spinnordning. Ur [26].

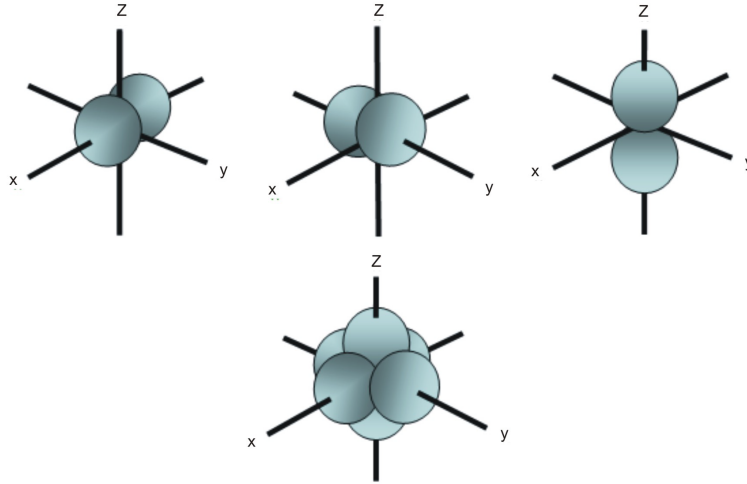
3. Antiferromagnetismens roll i uppkomsten av supraledning.
4. Huruvida andra faser döljer sig under den supraledande fasen i fasdiagrammet (figur 2), som antingen samexisterar eller konkurrerar med supraledningen. Detta studeras genom att kväva supraledningstillståndet med hjälp av kraftiga magnetiska fält.
5. Buffertlagrens roll i uppkomsten av supraledning.
6. Varför dopningsberoendet ser ut som den gör, inklusive varför supraledningsmekanismen momentant tycks kvävas av "1/8-dopning" [9].
7. Var de indopade hålen hamnar.

Den sistnämnda frågan är avgörande för laddningsbärarnas dynamik, och förståelsen för hur det supraledande tillståndet uppkommer.

2.4 Orbitalsymmetri

Hålen kommer alltid att hamna vid ferminivån. Den relevanta frågan är följaktligen var i kristallen som elektroner finns vid ferminivån.

Spektroskopiska experiment har visat att det är på syrejonerna som hålen primärt lokaliseras vilket reducerar valmöjligheterna. På syrejonerna finns emellertid tillstånd av olika energi och symmetri (orbitaler) att välja mellan. De yttre orbitalerna hos syre, var de hålen kan uppstå, är av typen 2p. De tre olika orbitalriktningarna hos 2p-orbitalen (se figur 4) benämns, beroende på sina lägen i förhållande till de övriga atomerna i kristallen, som sigma(σ -)symmetri (bindande; pekar mot de närliggande atomerna i kristallstrukturen) eller pi(π -)symmetri (pekar vinkelrätt mot bindningsaxlarna). Tas ingen hänsyn till omgivningen så skulle alla 2p-orbitaler ha samma energi oavsett riktning, men växelverkan med



Figur 4: En 1p-orbital och dess tre riktningsskomponenter. När orbitalen påträffas i en kristall används istället kristallaxlarna a, b och c som koordinatsystem. Bilden publicerad under Creative Commons-licens (CC BY-SA 3.0) av www.ck12.org.

orbitaler på intilliggande atomer (bindningar) samt kristallfältet från joner i närheten, gör att de olika orbitalriktningarna i praktiken skiljer sig åt i energi.

Med π -orbitaler respektive σ -orbitaler avses i fortsättningen syrejoners 2p-orbitaler med π - respektive σ -symmetri.

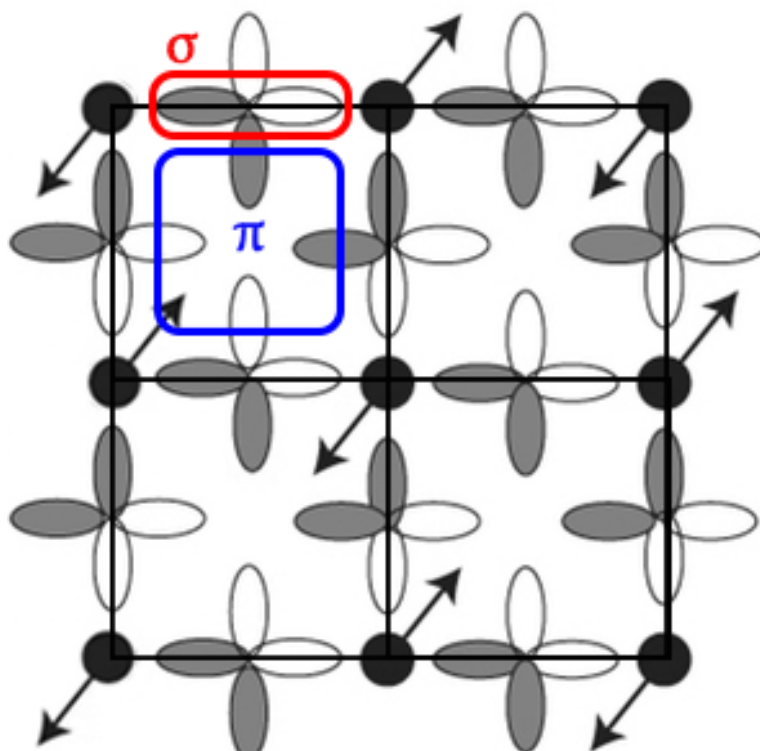
Experiment som visar att den största ledningsförmågan hos en supraledande kuprat ligger längsmed planet, indikerar att hålen åtminstone delvis bör hamna på syrejoner *i planet*. I figur 5 illustreras p-orbitalerna med π - respektive sigmasymmetri hos syrejonerna i kopparoxidplanet. Endast orbitaler med symmetri parallellt med planet är illustrerade, den tredje riktningen som sträcker sig vinkelrätt mot planet (ofta kallad π -out-of-plane) är inte inritad. Även AFM-ordningen hos kopparjonernas spinn är inritad.

I kupraternas odopade grundtillstånd är det, för syre i kopparoxidplanet, endast p-orbitaler med sigmasymmetri vars energi når fermi-nivån. Dessa orbitaler binder till de intilliggande kopparjonernas yttersta (d-)orbitaler, och den allmänt rådande teorin är därför att hålen hos kuprater hamnar i de lokala molekylorbitaler som skapas genom linjärkombination av syrejonernas p-sigma-orbitaler och kopparjonernas d-orbitaler (ses i figur 6). Detta benämns Zhang-Ricemodellen.

Det har emellertid föreslagits i studier från flera forskare [7][6] att π -orbitaler bättre skulle, om hål uppkom också i dessa orbitaler, hjälpa till att förklara högttemperatursupraledningens uppkomst.

I det supraledande tillståndet har alla mobila laddningsbärare samma energi: fermienergin. Degeneration vid fermi-nivån är alltså mycket karakteristiskt för supraledning.

Mellan π -orbitaler i planet (se figur 5) finns bara mycket svagt överlapp, ana-

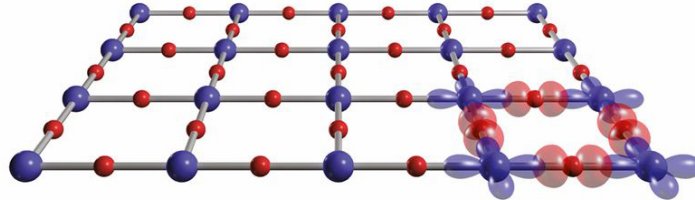


Figur 5: Orbitalsymmetri hos syrejonerna i planet. Syre-2p-orbitaler längsmed bindningsaxlarna mot intilliggande kopparjoner kallas sigma(σ), medan syre-p-orbitaler vinkelräta mot bindningsaxlarna benämns ha pi(π)symmetri. Varken kopparjonernas orbitaler eller syre-2p-orbitalens tredje riktning, som sträcker sig ut ur planet, är inritade. Illustration (modifierad) från [12]

logt med mycket svag bindning. Det är ekvivalent med att de två kombinationer som uppstår i växelverkan mellan orbitaler; en bindande och en ickebindande orbital, har energier som ligger mycket nära varandra. De är nära degenererade. Eftersom pi-orbitalerna i planet ligger "inkapslade" i en rigid struktur av koppar-syrebindningar kan pi-orbitalerna svårigen komma närmare varandra för att öka sitt överlapp. Degenerationen är skyddad.

Enligt Panas [25] skulle sådana skyddade, nära-degenererade system i kristallen skulle kunna utgöra det kemiska förutsättning som behövs för att övergå till det fulldegenererade supraleddningstillståndet.

Det kraftigaste motargumentet till att orbitaler med Pi-symmetri skulle kunna vara inblandade i laddningsbärarnas dynamik, är att syre-p-pi-orbitalerna i grundtillståndet ligger långt under ferminivån. Detta gäller dock för *grundtillståndet* i kupraterna. Panas har dock demonstrerat ett känsligt kristallfältsberoende



Figur 6: De lokala molekylorbitaler som uppstår i växelverkan mellan syrejonernas σ -orbitaler (isoytor för laddningstäthet illustrerade i rött) och kopparjonernas d-orbitaler (isoytor för laddningstäthet illustrerade i blått) längsmed planet, är där hålen lokaliserar i Zhang-Ricemodellen. Illustration från [10].

hos dessa pi-orienterade tillstånd hos Bi2201 [15] som tyder på att dopningsrelaterade förändringar i kristallfältet får dessa tillstånd att stiga mot fermi-nivån. Nyligen har samma egenskaper uppvisats även i Hg1201, Hg1212 Hg1223 och Hg1234 [25] vilket samtidigt kunde förklara experiment från 1995 på samma ämnen [16][17].

Samexistensen mellan orbitaler av π - och σ -symmetri utgör en kraftfull förklaringsmodell med potential att öppna för tydliga riktlinjer i konstruktionen av nya supraledare. En nyckelförutsättning för modellens riktighet är dock att dopningen förändrar energin hos nära-degenererade tillstånd (exempelvis de nämnda syre-p-pi-orbitalerna) mellan syrejoner i kristallen så att även dessa, utöver p-sigma-orbitalerna i planet, når fermi-nivån.

3 Syfte

Den aktuella studien syftar till att bestämma vilka orbitaler som inhyser de indopade hålen i högttemperatursupraledaren YBCO, genom *Ab initio*-simuleringar baserade på täthetsfunktionalteori.

Bestämning av orbitalsymmetrierna hos dessa hålltillstånd görs primärt genom simuleringar av polariserad XAS. Om endast syreorbitaler med sigmasymmetri befinns vara relevanta kring fermi-nivån skulle det, såvitt osäkerheterna i de brukade simuleringarna tillåter, stödja Zhang-Ricemodellen. Om därtill syreorbitaler med pisymmetri också visar sig möjliga bärare för hål, skulle det däremot indikera att Zhang-Ricemodellen, som endast inkluderar orbitaler med sigmasymmetri i sin beskrivning, behöver kompletteras.

Simulering av orbitaler, tillståndstäthet samt polariserade XAS-spektra för specifika atompositioner i kristallen ger möjlighet att differentiera mellan olika syrepositioner i planet och buffertlagret, något som är mycket svårt eller omöjligt att åstadkomma i experiment. Detta ger möjlighet till detaljerad analys och diskussion rörande laddningsbärarnas dynamik, inklusive hypotesen om laddningsbärarnas bildande av hålkuster, för YBCO.

4 Avgränsningar

Endast YBCO utnyttjas som modellsystem. Valet av modellsystem är dock väl avvägt för att dra nytta av de symmetriberoende metoderna som används i denna studie: YBCO är avsevärt mer komplicerat i förhållandet mellan buffertlager och kopparoxidplan än många andra kuprater [13]. De hantelstrukturer och bariumpositioner som är lokaliserade diagonalt under dopningspositionerna (se figur 7 gör det mindre troligt att supraleddningen skulle uppstå endast i kopparoxidplanet.

Alla resultat erhållna i studien grundar sig på simuleringar enligt täthetsfunktionalteori. Denna metod är välkänd för att primärt vara användbar vid större energiskalar, avsevärt större än de millielektronvoltvärden som är relaterade till bildning och brytning av supraleddningens parning och supraleddningstillståndet. Den aktuella studiens resultat kan därför inte användas för att se supraleddningen, utan endast studera elektronstrukturen som ligger till grund för den. Studien fokuserar därför på trender omkring ferminivån i allmänhet och de lägsta obesatta tillstånden (motsvarande indopade hål) i synnerhet.

5 Metodteori

5.1 Täthetsfunktionalteori

Täthetsfunktionalteori, är idag en av de mest använda metoder för att beräkna elektronstrukturen hos flerkroppssystem. Andra metoder inom elektronstrukturteori, såsom Hartree-Fock, utgår ifrån ett beaktande av systemets samtliga elektroner med mål att framställa en flerelektronvågfunktion för systemet, som sedan ska lösas. Täthetsfunktionalteori, å andra sidan, syftar till att beskriva en elektrontäthet omkring systemets atomkärnor. Fördelen med DFT gör sig nu synlig; medan flerelektronvågfunktionen är en funktion av $3N$ variabler, där N är antalet elektroner, beror täthetsfunktionalen⁵ endast av 3, de rumsliga koordinaterna. Beräkningsbördan är således betydligt mindre.

Den tidsberoende schrödingerekvationen för ett flerelektronssystem ges av:

$$\hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{U})\psi = E\psi \quad (1)$$

Här är \hat{H} hamiltonoperatoren, \hat{T} den kinetiska energin för en elektron, \hat{V} den statiska potentialen givet de stationära atomkärnorna, enligt Born-Oppenheimerapproximationen, \hat{U} elektron-elektroninteraktionsenergin, E den totala energin, och ψ vågfunktionen.

Lösningen till (1) ger ψ , vågfunktionen för elektrontillstånd. Här kan elektrontätheten definieras:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2)$$

Där N är antalet elektroner. Denna ekvation kan givetvis ge det motsatta, vågfunktionen som funktional av elektrontätheten. Lösningen till den tidsberoende schrödingerekvationen är därmed uttryckt i termer av elektrontätheten. Då $\psi[\rho(\vec{r})]$ är en funktional är följande även funktionaler:

⁵En funktional är en funktion som avbildar ett vektorrum till ett skalärt fält. Då vektorrummet ofta är ett rum av funktioner, kan således funktionalen beskrivas som en funktion av funktioner.

$$T[\rho(\vec{r})] = \int T(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (3)$$

$$U[\rho(\vec{r})] = \int U(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (4)$$

$$V[\rho(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (5)$$

4 och 5 kallas universella funktionaler, då de gäller för elektroner oavsett vilket system de befinner sig i, men detta kan inte sägas om 6. $V(\rho(\vec{r}))$ är icke-universell då den är beroende av aktuellt system elektronen befinner sig i. Den totala energin skrivs nu:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \quad (6)$$

Då $V[\rho]$ är den systemspecifika funktionalen följer nu att dess bestämmelse ger $\rho(r)$. Problemet att minimera energin E , och därmed finna den elektrontäthet som satisfierar detta, är detsamma som att finna den externa potentialen V_{ex} . Hohenberg och Kohn [14] formulerade här två teorem. Det första teoremet säkerställer att elektrontätheten entydigt bestämmer den externa potentialen. Det andra visar att då en variationsformulering ansätts på energin (ekv 7), givet antal elektroner och V_{ex} , bestäms den lägsta energinivån av grundtillståndets elektrontäthet.

Mer detaljerat kan potentialfunktionalen skrivas:

$$V_{ex} = V + \int \frac{e^2\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}d^3r_1 + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (7)$$

där den första termen är potentialen på elektrontätheten från de stationära kärnorna. Den andra termen beskriver Coulombrepulsion mellan två elektroner, den så kallade Hartree-termen. Den sista termen beskriver all övrig flerpartikelväxelverkan som påverkar elektrontätheten. De så kallade Kohn-Shamekvationerna, som täthetsfunktionalteorin vidare bygger på, fås av att den kinetiska funktionalen delas upp i två termer: en för den generella rörelseenergin för en fri elektron, och en som beror av växelverkan med omgivningen.

$$T[\rho(\vec{r})] = T + T_s \quad (8)$$

Den term som kommer av växelverkan förs ihop tillsammans med potentialtermerna, och bildar den effektiva Kohn-Shampotentialen. Kohn-Sham-kinetiska energin skrivs nu:

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right) \phi_i(r) \quad (9)$$

Och beror då alltså endast av de fiktiva kohn-shamorbitalerna, $\phi_i(r)$. Dessa orbitaler löses från en minimerad energifunktional, och representerar alltså energiminimerade elektronorbitaler för ett system av icke-interagerande elektroner.

Kohn-Sham-ekvationen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r)\right) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (10)$$

är nu den ekvation som ska lösas. Här är v_{eff} den ovan nämnda effektiva Kohn-Shampotentialen. Som synes är det en variant av Schrödingerekvationen, och löses således på samma vis som i Hartree-Fock-metoden. För att entydigt kunna lösa detta krävs emellertid att den tidigare beskrivna utbytespotentialen definieras. Här finns bl.a. två approximativa potentialer som ansätts: local-density approximation (LDA), och generalized gradient approximation (GGA). LDA definieras enligt följande:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d^3r \quad (11)$$

Och evalueras endast för elektrontätheten vid den koordinat som beaktas. GGA:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})\rho(\vec{r})d^3r \quad (12)$$

å andra sidan, är likväl lokal, men tar även hänsyn till gradienten hos tätheten vid given koordinat. Noteras bör här även att GGA är spinnberoende.

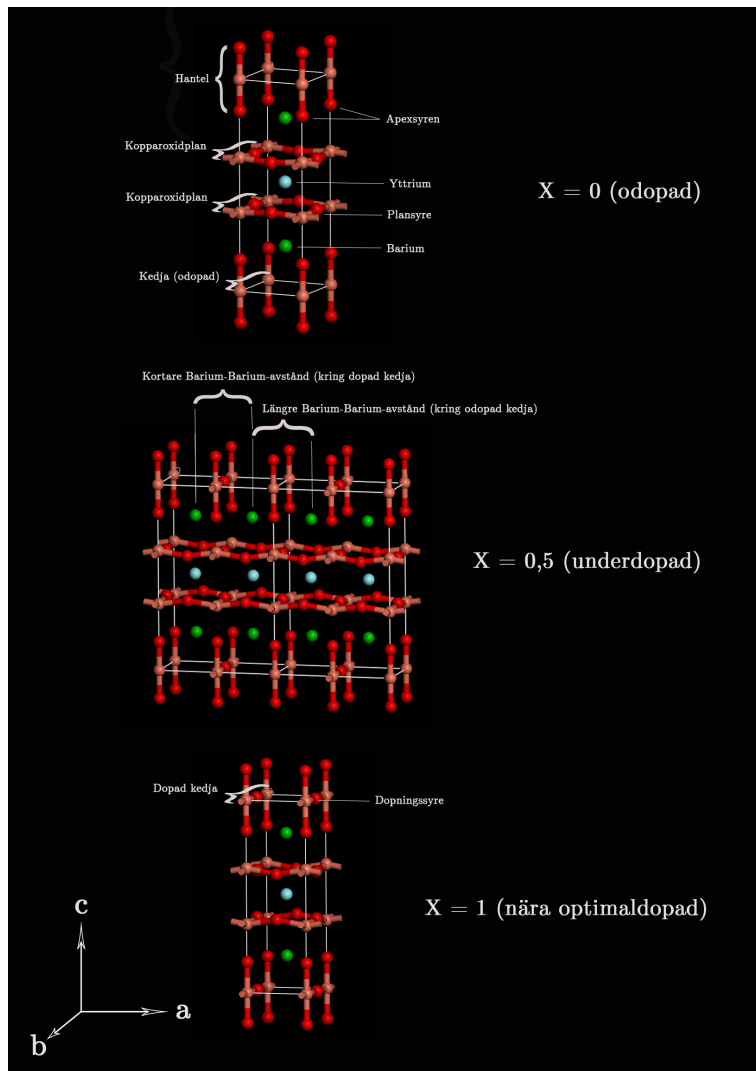
5.2 Röntgenabsorptionsspektroskopi (XAS)

Röntgenabsorptionsspektroskopi, eller X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), eller är en experimentel teknik för att bestämma elektronstrukturen hos material. Tekniken går ut på att materialet bestrålas med fotoner av finkalibrerad energi, varpå elektroner i materialet, vanligtvis från de inre orbitalerna, exciteras. Detta kräver fotoner av hög energi, vanligtvis inom intervaller . . . (referens), vilket kan produceras i en synchrotron. En på detta vis exciterad elektron kan antingen träda över och ockupera en orbital av högre energi, eller lämna atomen och därmed producera en jon. Det senare kallas X-ray Photoelectron Spectroscopy, och täcks inte i denna rapport. I båda fallen skapas emellertid en elektronvakans, ett "hål", i den inre orbitalen, som tillåter den ursprungliga elektronen eller någon annan att relaxeras från en högre energinivå till en lägre, och därmed producera en foton korresponderande till övergångens exakta energi. Den övergång mellan elektrontillstånd som sedan sker är inte bara beroende av den absorberade fotonens energi, utan också dess vinkelinformation; polarisation. Detta är kopplat till orbitalernas möjliga vinkelberoende, och pariteten hos fotonen måste därmed vara samma som pariteten för acceptortillståndet för att övergången ska vara tillåten. Både graden av absorberade infallande, eller mängden emitterade, fotoner kan analyseras. Det första är vad som sker i XAS-analysen, och är vad denna rapport fokuserar på. Viktigt för XAS i denna studie är även att absorptionsprocessen där 1s elektronen absorberar synkrotronljuset och exciteras till ett icke-ockuperat tillstånd ovanför eller vid fermienergin. Detta kallas för en K-edge-excitation.

6 Simuleringar

Programkoden Castep utnyttjas i denna studie för att lösa Kohn-Shamekvationen och på så sätt undersöka elektronstrukturen för en enhetscell i YBCO med varierande dopning. Mer specifikt sökes den rumsberoende laddningstätheten i kristallen och i vilka orbitaler laddningarna är lokaliserade. Simuleringarna sker

inom ramen för mjukvarupaketet Material Studios, vari både input och erhållna orbitalstrukturer kan visualiseras. De tre strukturerna $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ med dopningsgrader $x = 0$, $x = 0,5$ och $x = 1$ geometrioptimeras. I figur 7 illustreras strukturen för de tre dopningsgraderna och den notation samt koordinatsystem i termer av kristallaxlar som används i studien definieras.



Figur 7: Visualisering av de simulerade strukturerna, definition av kristallaxlarna och den notation som används i diskussionen.

Utgångspunkten för simuleringarna tas i Material Studios förkonstruerade kristallmodell för YBCO, med gitterparametrar enligt tabell X. Denna struktur justeras till önskad dopningsgrad, och geometrioptimeras. För varje dopningsgrad genomförs simuleringar med varierande värden på tre parametrar: optimerad enhetscell/icke-optimerad enhetscell, spinnpolariserad/icke spinnpolariserad beräkning och approximationsmetoderna GGA/LDA. Oberoende av parametrar följer geometrioptimeringen samma generella princip: Då atompositionerna fixeras renderas en Kohn-Shampotential, som utnyttjas för att lösa Kohn-Sham-ekvationen. Lösningen till ekvationen används sedan för att minimera energin, lösa ut en ny elektrontäthet, och därigenom generera nya atompositioner. Iteration görs tills energin når ett minimum.

Utifrån de geometrioptimerade strukturerna och elektrontätheten extraheras tillståndstätheter samt polariserade XAS-spektra (syre-K-Edge) för alla syrepositioner i kristallen. Spektra erhålles för alla syrepositioner för varje polarisation (parallell med a-, b- respektive c-axel i kristallen) för varje dopningsgrad. Bidragen från alla syrejoner i en enhetscell kan sedan, med passande viktning, summeras till ett totalspektra för varje polarisationsriktning. Dessa totalspektra för a-, b- respektive c-polarisation kan sedan jämföras med experimentella XAS-spektra för motsvarande polarisation. Om jämförelsen visar tillräcklig kvalitativ överensstämmelse så kan även de separata bidragen från olika syrepositioner i kristallen analyseras.

En inledande kvalitetsanalys av geometrioptimeringen görs där variation av de tre parametrarna; användning av spinnpolarisering och enhetscelloptimering samt approximationsmetoderna GGA och LDA, undersöks med avseende på kvalitet. Simulerade gitterparametrar jämförs här med experimentella värden, och energikonvergens hos simuleringarna studeras.

7 Resultat och diskussion

7.1 Geometrioptimeringens kvalitet som funktion av parametrar

Att ta hänsyn till spinnpolarisering vid simuleringarna ökar beräkningstiden med en faktor fyra. För att se vilken avkastning detta ger jämförs i tabell 1 beräkningar med och utan spinnpolarisering, för $x = 0,5$ och $x = 1$, med avseende på enhetscellens totalenergi och dess gitterparametrar⁶ a, b och c.

Tabell 1: Tabell över effekterna av spinnpolarisering vid simuleringarna.

	$x = 0,5$		$x = 1$	
	Ej Spinnpol	Spinnpol	Ej Spinnpol	Spinnpol
a	7,68 Å	7,68 Å	3,82 Å	3,82 Å
b	3,92 Å	3,92 Å	3,94 Å	3,94 Å
c	12,00 Å	12,00 Å	11,83 Å	11,84 Å
Total energi	-19526,05 eV	-19526,05 eV	-9981,372 eV	-9981,372 eV

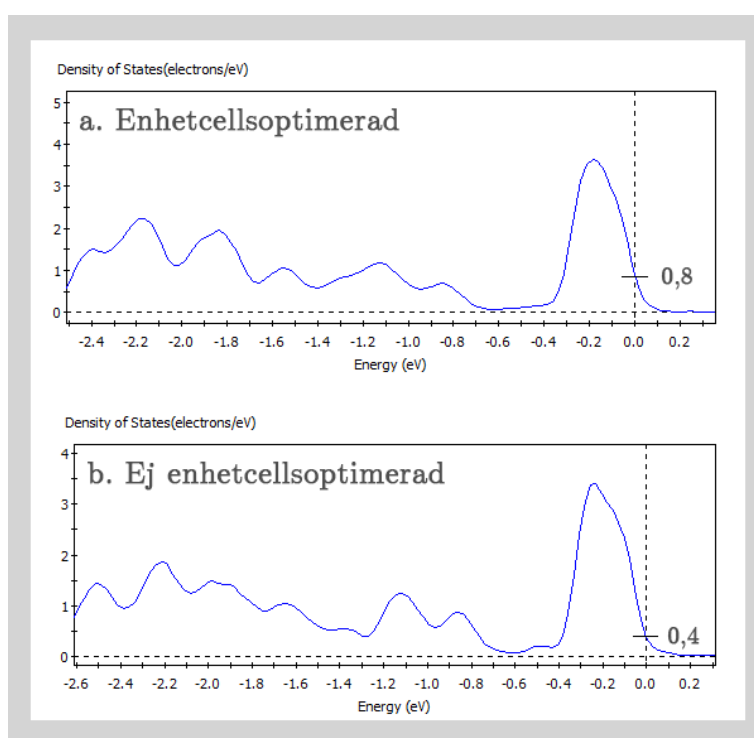
Båda simuleringarna baserades på GGA och inkluderade enhetscelloptimering. En lägre totalenergi skulle tyda på att strukturen optimerats bättre, och

⁶Enhetscellens längd längs kristallens a-, b- respektive c-axel, se figur 7

en stor skillnad i gitterparametervärden skulle tyda på att parametern ifråga lett till betydande skillnader för simuleringen och inte bör försummas. Tabell 1 visar dock inget av dessa och slutsatsen blir att spinnpolarisering kan försummas utan konsekvenser.

Tabell 2: Tabell över effekterna av enhetcellsoptimering (EnCellOpt) för de två dopningsgraderna. Gitterparametrarna jämförs med experiment ur [24].

	$x = 0$		$x = 0,5$			$x = 1$		
	GGA. Ej spinnpol		GGA. Spinnpol			GGA. Ej spinnpol.		
	EnCellOpt	Ej EnCellOpt	EnCellOpt	Ej EnCellOpt	Experiment	EnCellOpt	Ej EnCellOpt	Experiment
a (Å)	3,88	3,82	7,68 (2 × 3,84)	7,64 (2 × 3,82)	3,84	3,82	3,82	3,82
b (Å)	3,88	3,88	3,92	3,88	3,88	3,94	3,88	3,88
c (Å)	12,17	11,67	12,00	11,67	11,75	11,83	11,67	11,68
Ba-Ba Max (Å)			3,95	3,89				
Ba-Ba Min (Å)			3,74	3,75				
Total (energi)			-19526,04	-19252,86		-9981,37	-9981,36	



Figur 8: Partiella tillståndstätheter (PDOS) för p-orbitalerna hos apexsyret vid odopad kedja när enhetscellen optimerats (delfigur a) respektive inte optimerats (delfigur b).

I tabell 2 visas effekterna av enhetscellsoptimering för de tre strukturerna $x=0$, $x=0,5$ och $x=1$. För $x=0,5$ och $x=1$ inkluderas experimentella värden ur [24] som jämförelse. De ickeoptimerade värdena på gitterparametrarna a,b och c är givetvis desamma i alla tre fall, eftersom de är de gitterparametrar som utgångsstrukturen ($x=1$ -struktur från programvarupaketets referensbibliotek) hade. Vi ser att de optimerade gitterparametrarna genomgående (förutom a-längden för $x=1$) antar värden strax över de experimentella.

Det noterades för $x=0$ att vid förlängning av enhetscellen (en av enhetscellsoptimeringens resultat) behöll bariumjonen ett identiskt avståndsförhållande till planet respektive kedjorna, och stannade alltså på sin gamla position.

Tabell 3: Jämförelse mellan utbytespotentialapproximationerna LDA och GGA. Gitterparametrarna jämförs med experiment ur [24].

	$x = 0,5$			$x = 1$		
	GGA. Ej spinnpol. EnCellOpt.			GGA. Ej spinnpol. EnCellOpt.		
	LDA	GGA	Experiment	LDA	GGA	Experiment
a (Å)	7,52 (2 × 3,76)	7,68 (2 × 3,84)	3,84	3,74	3,82	3,82
b (Å)	3,83	3,92	3,88	3,84	3,94	3,88
c (Å)	11,48	12,00	11,76	11,38	11,83	11,68
Totalenergi	-19541,5	-19526,5		-9989,14	-9981,37	

Däremot, när samma sak studerades för $x=0,5$ påträffades att skillnaden mellan de långa och korta bariumavstånden (eftersom varannan kedja är dopad i $x=0,5$ blir Ba–Ba-avstånden omväxlande korta och långa, se fig. 7) ökade från 0,14 Å till 0,21 Å med enhetscellsoptimering. Denna till synes lilla förändring i bariumavståndsvariation var tillräcklig för att apexsyrena längst bort från dopningen skulle öka sin tillståndstäthet vid ferminivån (se figur 8), i samband med att dess tillståndstäthetstopp strax under ferminivån förskjuts. Optimering av enhetscellen har med andra ord betydelse för elektronstrukturen och bör inte försummas.

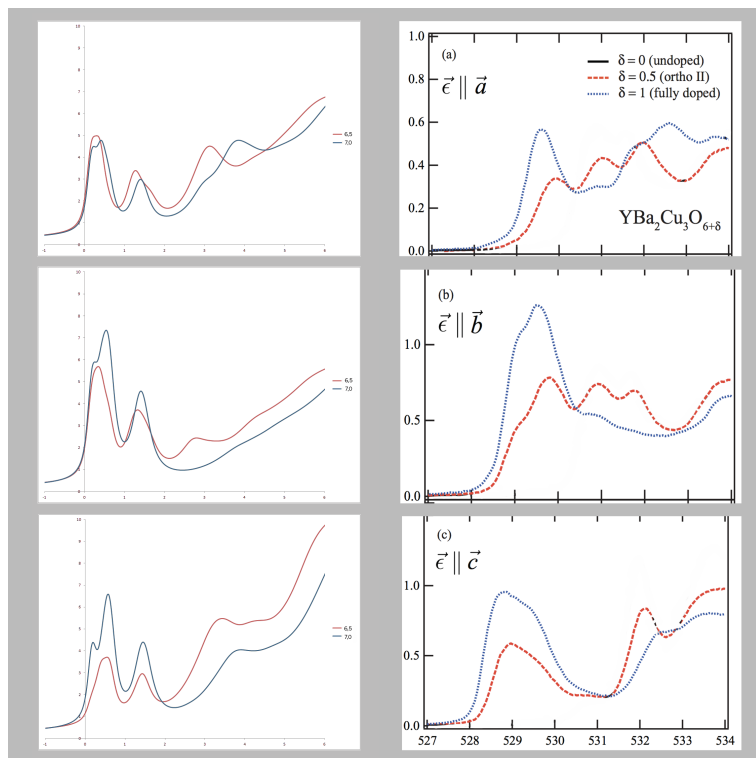
I tabell 3 syns att utbytespotentialapproximationen GGA som regel resulterar i värden en bit över experimentella data, medan LDA ger värden med avvikelser i motsatt riktning. Trots att LDA ger en lägre totalenergi vilket, ifall simuleringarna hade gjorts utifrån samma matematiska förutsättningar, hade inneburit att LDA varit avsevärt bättre, visar gitterparametrarna att GGA ligger något närmare experimentella värden. Förklaringen till att GGA ger något bättre resultat gavs i *Metodteori*; GGA tar till skillnad från LDA hänsyn till gradienten för elektrontätheten i varje punkt vid beräkning av Kohn-Sham-potentialen. Sammantaget är skillnaden i gitterparametrar mellan de två metoderna som synes stor och med avsevärd avvikelse från experiment. Beräkningar baserade på GGA och LDA bör därför inte blandas, och alla simuleringar i den här studien baserades på GGA.

7.2 Syftesrelaterade resultat och diskussion

I figur 9 visas en jämförelse för dopningsgraderna $x=0,5$ och $x=1$ mellan den aktuella studiens simulerade (vänster) polariserade XAS-spektra och experimentella XAS-spektra (höger) hämtade ur . De vertikala, streckade linjerna i de

simulerade spektrumen är en indikation på ferminivåns position.

Det primärt intressanta i ett XAS-spektrum är den allra första (vänstra) toppen och trenderna kring hur energisignaturerna rör sig i förhållande till ferminivån.



Figur 9: Jämförelse mellan simulerade XAS-spektra (Öxygen K-Edge) för YBCO (a-c) och motsvarande experimentella spektra (d-f) hämtade ur [23]. Delfigur a och d jämför XAS med polarisation längs kristallens a-axel, delfigurer b och e jämför b-polarisation och c samt f jämför c-polarisation. Röda grafer visar den underdopade $x=5$ -strukturen medan blå visar optimaldopad ($x=1$).

XAS registrerar *obesatta* tillstånd, varför toppen närmast ferminivån i de experimentella spektrumen till höger i figur 9 representerar de obesatta orbitaltillstånd med lägst energi i kristallen, med andra ord de indopade hålen. Toppen brukar därför kallas "Mobile holes peak (MHP)".

I de experimentella resultaten till höger i figur 9 kan vi tydligt urskilja att toppen närmast ferminivån stiger med ökande dopning, och även förskjuts något åt vänster.

I de simulerade mätningarna (till vänster i figur 9 avslöjas simuleringsmetodens brist på precision genom att dessa grundläggande beteenden inte är

uppenbara. I b- och c-polarisationerna syns dock den förväntade höjningen, och c-polarisationen även en utskjutande sidotopp till vänster om huvudmaximum.

Det är lätt att tolka den första (vänstra) toppen i de simulerade spektrumerna som att den ensamt skulle motsvara experimentets MHP. Två indikationer talar dock för att simuleringarnas *två* första toppar tillsammans utgör MHP: den första och andra toppen har samstämmigt dopningsberoende. Toppen som följer strax över MHP i energi, ibland benämnd "Upper Hubbard band", har visats erfaras motsatt dopningsberoende och sjunker med ökande dopning. Detta passar in på strukturerna som kommer först efter de två första simulerade topparna. Den andra indikationen utgörs av strukturernas breddning; de två första simulerade topparna har gemensamt en bredd i närheten av experimentets MHP. Simuleringarna, som är bättre lämpade än experiment för att skilja på separata men närliggande signaturer, tyder följaktligen på att MHP egentligen består av två energisignaturer vars ursprung (baserat på ett identiskt dopningsberoende) förmodligen hänger tätt samman.

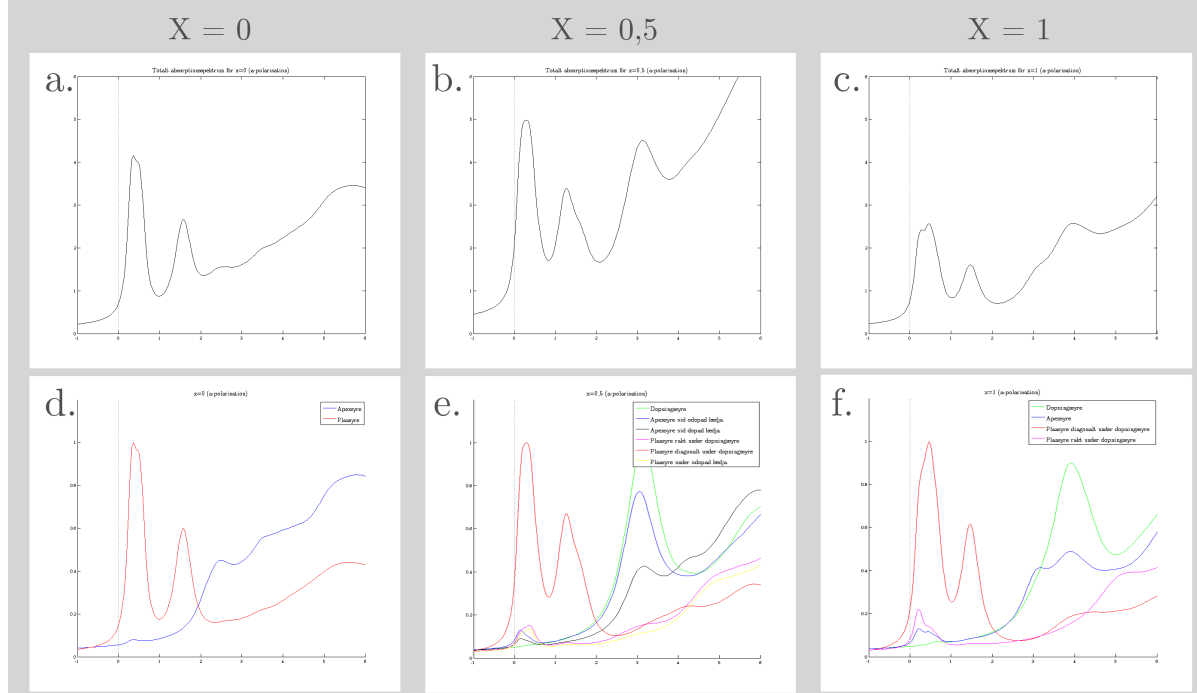
Syftet med ovanstående jämförelser är inte primärt att utforska YBCOs XAS-spektrum, det har gjorts mångtaliga gånger både för det vanliga, opolariserade fallet och som här, med uppdelning i polarisationer parallella med kristallaxlarna. Syftet är istället att etablera en koppling till de experimentella spektra, för att säkerställa att en grundläggande överensstämmelse finns mellan deras kvalitativa karakteristika samt notera hur skillnaderna ter sig. Med detta befast kan den verkliga förtjänsten med simuleringarna utnyttjas, nämligen att de simulerade spektra, i motsats till de experimentella, går att bryta ned i bidrag från varje individuell syreposition.

I figur 10 jämförs XAS-spektra för de olika syrepositionerna för alla tre dopningsgrader, för inkommande fotoner med a-polarisation. a-polariserade fotoner kan bara absorberas av elektroner i orbitaler parallella med kristallens a-axel. Sådana tillstånd är:

- Sigma-orbitaler för hälften av syrejonerna i planet (de som är placerade horisontellt under potentiella dopningspositioner)
- Pi-orbitaler *längsmed planen* för den andra hälften av plansyrena (de som är positionerade rakt under dopningspositionerna)
- Pi-orbitaler hos eventuella dopningssyren, riktade parallellt med koppaxidplanen
- Pi-orbitaler hos alla apexsyren

Figur 10(d-f) visar att det är plansyrena diagonalt under dopningspositionerna, med andra ord orbitaler med *sigma-symmetri*, som dominerar. Samtidigt ser vi, redan i den underdopade $x=0,5$ -strukturen, att orbitaler med pi-symmetri både från de andra plansyrena och från apexsyrena, ligger lika nära ferminivån, bara med lägre lägre signaturer. När dopningsgraden går från underdopad till optimaldopad (relaterat till mycket kraftig ökning av supraleidningens styrka) så händer mycket lite med sigmatillstånden. En del av tillstånden med sigma-symmetri närmast ferminivån tycks till och med försvinna, och istället ökar de pi-riktade orbitalerna, både i planet och hos apexsyrena. Dessa toppar är lägre även tillsammans, men deras maxima ligger närmare ferminivån, vilket har stor betydelse eftersom alla laddningsbärare i det supraleidande tillståndet måste ligga mycket nära ferminivån.

a-polariserad XAS



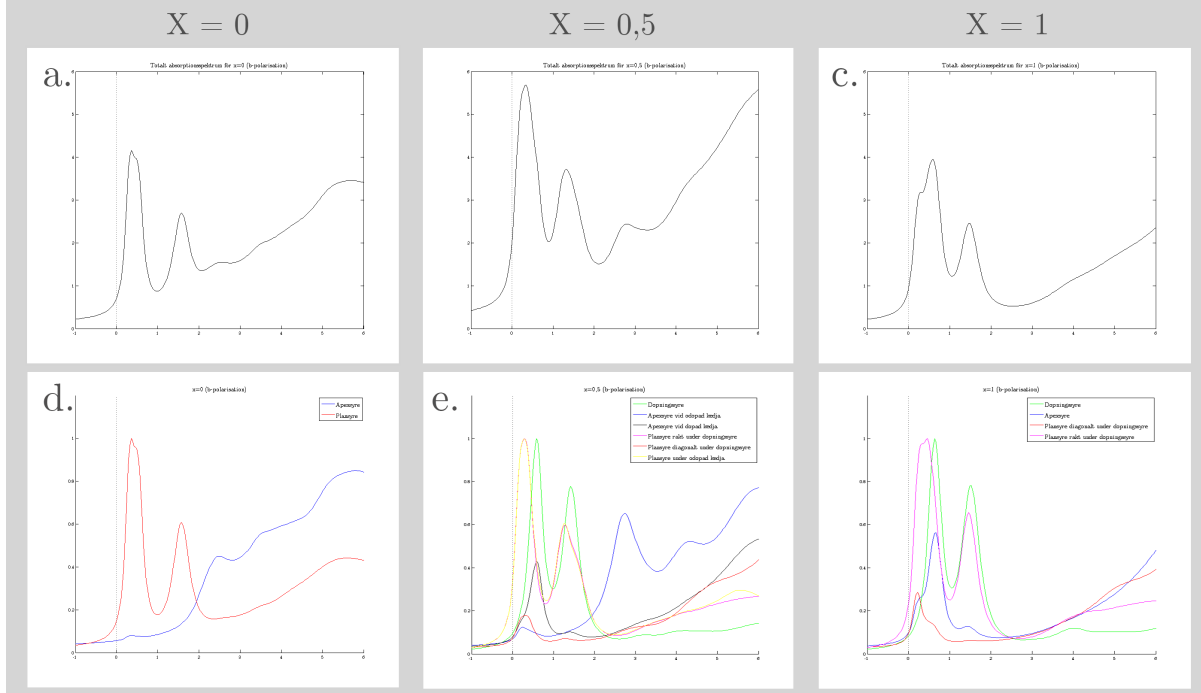
Figur 10: Simulerade XAS-spektra (Oxygen K-Edge) för YBCO med polarisering parallell med a-axeln. Figurer a till c visar totala spektra för dopningsgraderna $x = 0$, $x = 0,5$ respektive $x = 1$, medan graferna d till f visar uppdelning av ovanliggande totalspektra i bidrag från individuella syrepositioner

XAS med b-polarisationen visar (figur 11) liknande beteende, med undantag av att de plansyren som i a-polarisationen visade sigma-orientering och de som visade pi-orientering naturligtvis byter roll, samt att b-axeln sammanfaller med dopningssyrets bindningar varför även ett starkt bidrag från dopningssyrets sigma-riktade orbitaler är synligt.

Den c-polariserade XAS är intressant av anledningen att inga tillstånd parallellt med kopparoxidplanet kan registreras. De orbitaler som kan synas i c-polarisation är istället

- pi-orbitaler orienterade vinkelrätt mot kopparoxidplanet (*pi-ut-ur-planet*)
- sigma-orienterade orbitaler på apexsyren
- pi-orienterade orbitaler på dopningssyre

b-polariserad XAS



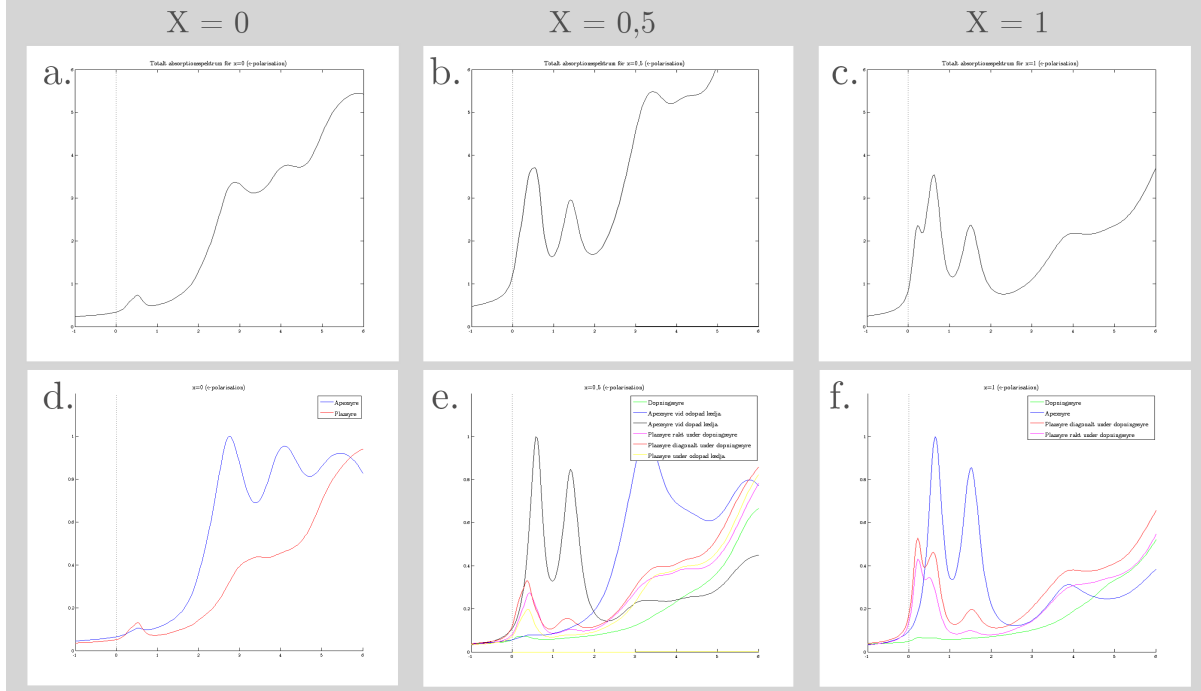
Figur 11: Simulerade XAS-spektra (Oxygen K-Edge) för YBCO med polarisering parallell med b-axeln. Figurer a till c visar totala spektra för dopningsgraderna $x = 0$, $x = 0,5$ respektive $x = 1$, medan graferna d till f visar uppdelning av ovanliggande totalspektra i bidrag från individuella syrepositioner

Breddningen hos toppen närmast ferminivån i figur 12b avslöjar nätt och jämnt att den innehåller flera bidrag, och vi ser mycket riktigt i figur 12e att det framförallt är sigma-riktade tillstånd från apexsyren som sitter i anslutning till de dopade kedjorna, som bidrar, men även ett mindre bidrag från plansyrenas pi-ut-ur-planet.

Vid $x=1$ (nära optimaldopning) har dessa pi-ut-ur-planet förstärkts kraftigt, och utvecklats till en dubbeltopp varav den ena också vandrat betydligt närmare ferminivån. Alla plansyren genomgår denna förändring i ungefär samma grad och bidrar alltså ungefär lika mycket till förstärkningen och förflyttningen.

Låt oss nu återvända till slutsatsen att MHP i de experimentella spektra i figur 9 enligt den här studiens simuleringarna består av simuleringarnas *två* första toppar. I sig är detta inte särskilt anmärkningsvärt; simuleringar är i allmänhet lämpade för att skilja på separata signaturer som i experiment tenderar att

c-polariserad XAS



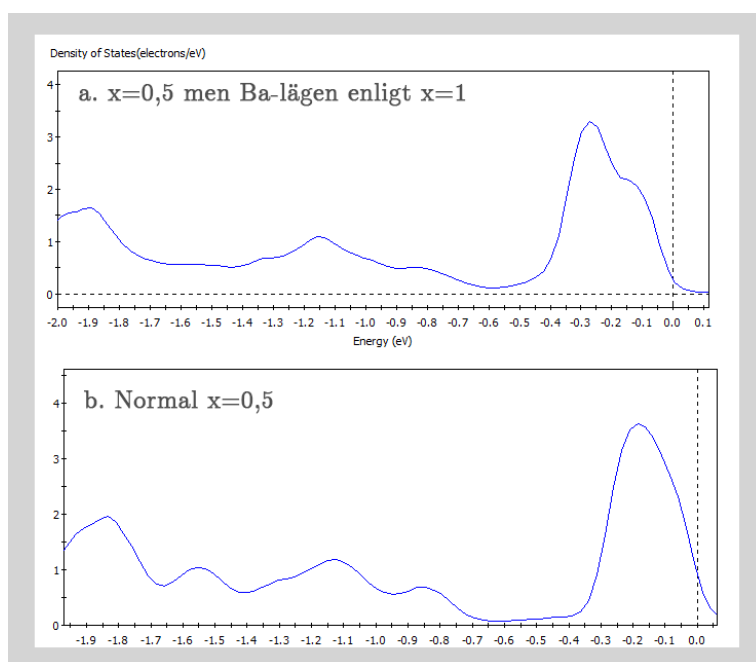
Figur 12: Simulerade XAS-spektra (Oxygen K-Edge) för YBCO med polarisering parallell med c-axeln. Figurer a till c visar totala spektra för dopningsgraderna $x = 0$, $x = 0,5$ respektive $x = 1$, medan graferna d till f visar uppdelning av ovanliggande totalspektra i bidrag från individuella syrepositioner

smälta samman, men det experimentella utseendet på MHP borde i så fall kunna återskapas genom att använda en ökad s.k. ”instrumental smearing” i simuleringarna, en funktion som slätar ut simuleringarnas annars skarpa energisignaturer för att efterlikna experiment. En kraftigt ökad utslätning genomfördes för alla XAS-spektrum, men befanns inte kunna efterlikna de experimentella MHPs. Det skulle kunna tyda på att osäkerheten, som ger breddningen hos MHP, inte härrör från experimenten utan från kristallen i sig. Det kan förklaras med en oordning i kristallstrukturen, vilken medför att kristallfält och följaktligen också elektronstrukturen förändras på ett sätt som förskjuter de två första simulerade topparna i figur 9. Eftersom de experimentella mätningarna ser ett storskaligt genomsnitt av kristallen kan de experimentella signaturerna synliga i figur 9 möjligen utgöra en överlagring av smalare toppar med olika förskjutning. De joner i kristallen som har störst möjlighet att röra sig tack vare brist på starka

bindningar, och samtidigt har möjlighet att påverka elektronstrukturen i sin omgivning på grund av sina höga positiva laddningar, är bariumjonerna.

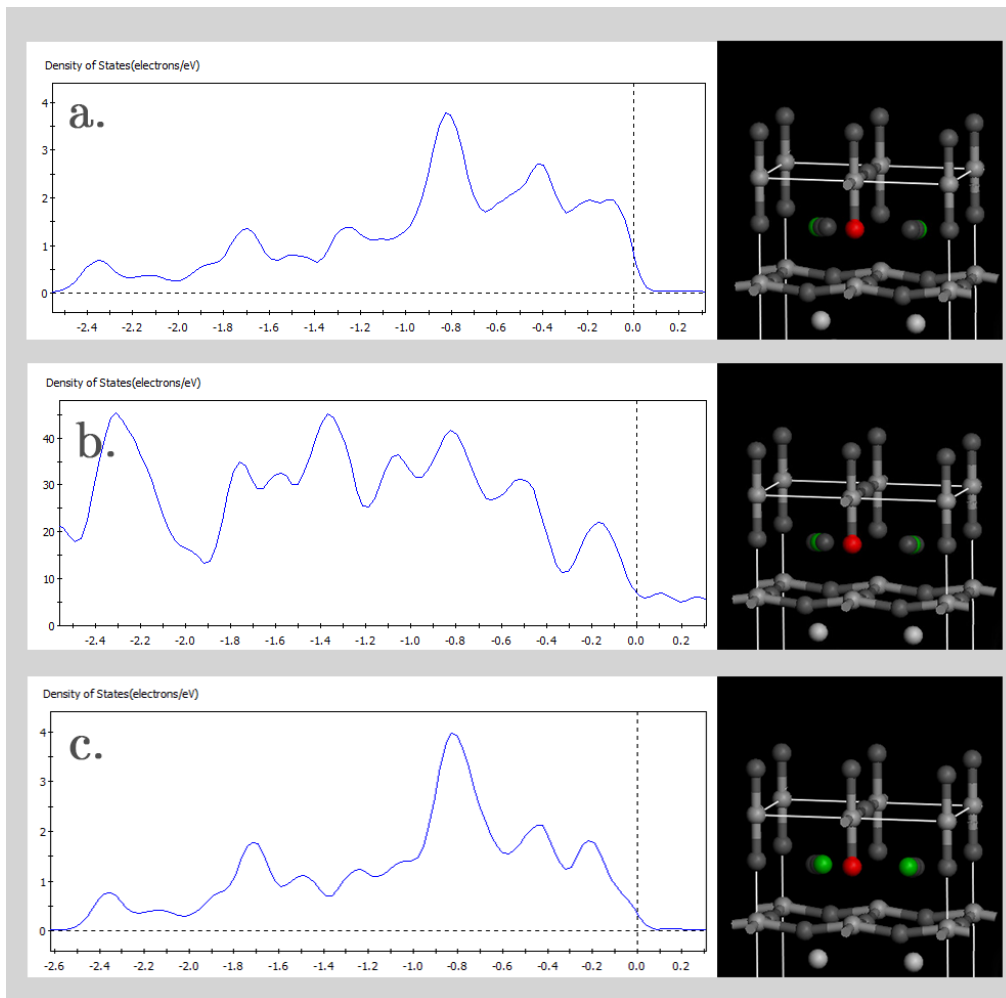
För att undersöka konsekvenserna av variationer i bariumpositionen för elektronstrukturen, genomfördes två simuleringar: den första med utgångspunkt i $x=0,5$ -strukturen, men med bariumjonerna placerade som i $x=1$ (symmetriskt i mitten, med likformiga Ba–Ba-avstånd), och den andra med utgångspunkt i $x=1$ -strukturen men bariumjonerna placerade enligt $x=0,5$ (periodiskt varierande Ba–Ba-avstånd enligt de optimerade värdena i figur 2).

Figur 8 visade som bekant att en större variation i Barium-bariumavstånden ökade tillståndstätheten vid ferminivån för ett av apexsyrena, vilket implicerar att samma joners tillståndstäthet vid ferminivån skulle minska om avståndsvariationen försvann. Mycket riktigt sker detta; i figur 13b visas PDOS för den normala underdopade strukturen ($x=0,5$) och i figur 13a visas PDOS för samma struktur men med bariumjonerna manuellt flyttade till den symmetriska mittpositionen. Det indikerar att bariumjonernas förflyttning i a-led kopplar till en motsvarande förändring i apexsyrenas tillståndstäthet vid ferminivån.



Figur 13: Partiella tillståndstätheter (PDOS) för p-orbitalerna hos apexsyret vid odopad kedja för fallet utan variation i Ba–Ba-avstånd (analogt med $x=1$ -struktur) (delfigur a) samt för normal $x=0,5$ (delfigur b).

En sådan svängningsmod hos barium skulle kunna tänkas ha motsvarande effekt på apexsyrena för $x=1$. Att så skulle vara fallet är dock inte självklart; resultaten i figur 13 gällde det apexsyre som inte hade något dopningssyre i



Figur 14: Simulerad partiell tillståndstäthet (PDOS) för apexsyres p-orbitaler i optimaldopad YBCO. Överst tillståndstätheten när avståndet mellan apexsyret och bariumjoner är detsamma som det *längre* avståndet i $x=0,5$ -strukturen. I mitten tillståndstätheten för det normala apexsyre-barium-avståndet i $x=1$. Underst tillståndstätheten när avståndet är identiskt med det *kortare* apexsyre-barium-avståndet i $x=0,5$

närheten. I den optimaldopade strukturen har *alla* apexsyren ett dopningssyre i närheten. En effekt av dopningssyret är att bindningsavståndet inom de närliggande hantlarna minskar, med andra ord binder apexsyrena tätare till si-

na intilliggande kopparjoner. Det är möjligt att detta skulle göra dem mindre känsliga för bariumjonernas kristallfält.

I figur 14 visas (delfigur a) PDOS för apexsyret närmast barium, och (delfigur c) PDOS för apexsyret längst bort ifrån barium. I mitten (delfigur b) visas genomsnittstillståndet där barium har samma avstånd till alla apexsyren. Vi observerar att tillståndstätheterna nära ferminivån skiljer sig åt markant.

Apexsyrenas förändring i tillståndstäthet var avsevärt större än för övriga joner i kristallen. I synnerhet identifierades ingen annan förändring av vikt så nära ferminivån. För att ta reda på i vilken grad bariumjonerna har möjlighet att genomföra en svängningsmod i denna riktning, behöver dess potential i regionen beskrivas.

En ytterligare orsak till breddningen av MHP kan vara att inte bara acceptortillstånden vid kärnelektronernas excitation till yttre 2p-orbitaler utan även kärnelektronernas egna 1s-orbitaler kan påverkas av ett ickehomogent kristallfält.

8 Slutsats

I simulerad *a-* och *b-polariserad* XAS syns att även då sigma-orienterade orbitaler har högre tillståndstäthet nära ferminivån är det övervägande pi-orienterade orbitaler parallella med kopparoxidplanen som förändras med dopning, något som skulle kunna tyda på att de är tätare kopplade till supraleidningens uppkomst i materialet. Till de Pi-riktade tillstånden bidrar både plansyren och apexsyren i jämförbar utsträckning. Signaturen för de pi-riktade tillstånden har därtill sina maxima något närmare ferminivån.

Simuleringar av *c-polariserad* XAS visar att bland kristallens c-riktade syre-2p-orbitaler är det plansyrenas pi-orienterade orbitaler *ut ur planet* som står för praktiskt taget hela ökningen av obesatta tillstånd (hål) nära ferminivån, som uppkommer med ökande dopningsgrad.

Simuleringarna visar vidare att de relativt dynamiska bariumjonerna tack vare sitt bidrag till kristallfältet har en blygsam men tydlig påverkan på elektronstrukturen, som bland annat tycks föra pi-orbitaler hos specifika apexsyren något närmare ferminivån och orsaka marginell laddningsförflyttning mellan samma apexsyre-pi-orbitaler och pi-orbitaler riktade ut ur planet hos somliga plansyrejoner.

Fastän de sigmariktade orbitalerna i kopparoxidplanen, postulerade i Zhang-Ricemodellen att härbärgera hålen, ger den största delen av tillståndstätheten vid ferminivån, visar de pi-orienterade tillståndens tydliga dopningsberoende att de har en sannolik koppling till uppkomsten av supraleidning i YBCO och att samexistensen av π och σ vid ferminivån är ett möjligt scenario. Vidare öppnar orbitalerna med symmetri ut ur planet för möjligheten att erhålla nära-degenererade system av π -orbitaler utanför planet.

Referenser

- [1] Onnes H. K. Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden 29/1 1911.

- [2] Gao L., Xue Y.Y., Chen F., Xiong Q., Meng R.L., Rameriz D. m.fl. Universal enhancement of T_c under high pressure in $\text{HgBa}_2\text{Cam-1CumO}_{2m+2+\delta}$. *Physica C*. 1994;235-240:1493-1494.
- [3] Baber W.G. The contribution to the electrical resistance of metals from collisions between electrons. *Proceedings of the Royal Society of London*. 1937;158(894): 383-385.
- [4] Schrieffer R.J. Superconductivity: A dance analogy. Webb-baserad ljudinspelning och text [besökt 2015-02-13]. Tillgänglig via: <http://www.aip.org/history/mod/superconductivity/03.html>
- [5] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer R.J. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 1957;108:1175-1204.
- [6] Panas I. Superatom representation of high- T_c superconductivity. *Physica C*. 2012;480:137-143.
- [7] Hirsch J. E. Effect of orbital relaxation on the band structure of cuprate superconductors and implications for the superconductivity mechanism. *Physical Review B*. 2014;90(18).
- [8] Bednorz J. G., Müller K.A. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*. 1986;64:189-193.
- [9] Farbod M., Giblin S., Bennett M., Wilson J. A. To what degree is Hg-1201 able to act as an archetype of HTSC cuprate phenomena? From Seebeck results to stripe phase behaviour. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999;12:2043
- [10] Barišić N., Chan M. K., Li Y., Yu G., Zhao X., Dressel M., Smontara A., Greven M. Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors. *PNAS*. 2013;110(30):12235–12240.
- [11] Doiron-Leyraud N., Proust C., LeBoeuf D., Levallois J., Bonnemaïson J., Liang R., Bonn D. A., Hardy W. N., Taillefer L. Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor. *Nature* 2007; 447:565-568.
- [12] Ebrahimnejad H., Sawatzky G. A., Berciu M. The dynamics of a doped hole in a cuprate is not controlled by spin fluctuations. *Nature Physics*. 2014;10:951–955.
- [13] Barišić N., Badoux S., Chan M. K., Dorow C., Tabis W., Vignolle B., Yu G., Béard J., Zhao X., Proust C., Greven M. Universal quantum oscillations in the underdoped cuprate superconductors. *Nature Physics*. 2013;9:761–764.
- [14] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*. 1964;136:864
- [15] Panas I. Particle-hole symmetry breaking in the pseudogap state of $\text{Pb}_{0.55}\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$: A quantum chemical perspective. *Phys. Rev. B*. 2011;83:024508.

- [16] Huang O., Lynn J. W., Xiong Q., Chu C. W., Oxygen dependence of the crystal structure of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ and its relation to superconductivity. Phys. Rev. B. 1995;52:462.
- [17] Chu C. W., Cao Y., Xiong Q., Xue Y. Y. δ -Influence on the pressure-effect on T_c of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ and the inverse parabolic T_c -relation. Jour. of supercond. 1995;8(4):393-396.
- [18] Schmalian J. Failed theories of superconductivity. Opubl. Tillgänglig via: <http://arxiv.org/pdf/1008.0447v2.pdf>
- [19] Plakida N. High-Temperature Cuprate Superconductors: Experiment, Theory, and Applications. Springer: Berlin (2010).
- [20] Fossheim K., Sudboe A. Superconductivity: Physics and Applications. Wiley: Chichester (2004).
- [21] Fröhlich H. Isotope Effect in Superconductivity. Proc. Phys. Soc. A. 1950;63:778.
- [22] Maxwell E. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury. Phys. Rev. 1950;78:477.
- [23] Hawthorn D. G., Shen K. M., Geck J., Peets D. C., Wadati H., Okamoto J., Huang S. W., Huang D. J., Lin H. J., Denlinger J. D., Liang R., Bonn D. A., Hardy W. N., Sawatzky G. A. Resonant elastic soft x-ray scattering in oxygen-ordered $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Phys. Rev. B. 2011;84:075125.
- [24] Krüger C. H., Conder K., Schwer H., Kaldis E. The Dependence of the Lattice Parameters on Oxygen Content in Orthorhombic $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: A High Precision Reinvestigation of Near Equilibrium Samples. Jour. of Solid State Chem. 1997;134:356-361.
- [25] Panas I. A Tale of Two Entangled Instabilities: Dual Role of δ -O in $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$. Preprint. Tillgänglig via: <http://lanl.arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1504/1504.06722.pdf>
- [26] Sachdev S. Entangling Superconductivity and Antiferromagnetism. Science. 2012;336(6088):1510-1511.