

УДК 539.2 : 548.7

© 1990

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

В. Г. Мазуренко, В. С. Кортов

Проведены расчеты фононных спектров идеальных кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в модели жестких ионов. Параметры потенциалов взаимодействия между ионами определены подгонкой рассчитанных частот к их экспериментальным значениям для кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Рекурсивным методом рассчитаны локальные плотности фононных состояний в позиции атома $\text{Cu}(1)$ в идеальном кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для различных направлений, а также искажения фононных спектров, наведенных вакансией в кислородной подрешетке. Исследовано влияние зарядового состояния вакансии на фононные спектры дефектных кристаллов.

Несмотря на значительный прогресс в исследованиях динамики решетки кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6 \leq x \leq 7$), вопросы, связанные с влиянием концентрации атомов кислорода на фононные спектры этих кристаллов, остаются малоизученными. Экспериментальные данные по сдвигу решеточных колебаний при изменении x приведены в обзоре [1].

Известно, что переход от орторомбической структуры кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (123) к тетрагональной связан с перераспределением атомов кислорода, причем анионная вакансия является первичным дефектом. В данной работе представлены результаты модельных расчетов фононных спектров идеальных и дефектных (с анионными вакансиями) кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

1. Методика расчета

Одна из основных проблем в расчетах фононных спектров идеальных и дефектных кристаллов связана с определением межйонных потенциалов взаимодействия. В ряде работ [2-4] указывается на существование не зависящих от структуры кристаллов парных межйонных потенциалов. Эти потенциалы не изменяются при переходе к другим ионам, близким по электронному строению [4]. Выбранные для исследуемых кристаллов парные потенциалы могут быть использованы в качестве стартовых с последующим их варьированием до наилучшего совпадения рассчитанных физических величин (частот фононов, модулей упругости, диэлектрических проницаемостей и т. д.) с их экспериментальными значениями [3, 5]. Аналогичная методика применена нами в настоящей работе.

Для расчетов локальной плотности состояний (ЛПС) фононов использовали рекурсивный метод на основе модели жестких ионов, позволяющий рассчитывать фононные спектры идеальных и дефектных кристаллов [6, 7]. При этом в явном виде учитывается кулоновское дальнее действие, что является существенным в случае ионных кристаллов, а также заряженных дефектов.

Короткодействующую часть потенциала взаимодействия между ионами принимали в виде

$$\varphi_{kk'}(r) = A_{kk'} e^{-\rho_{kk'} r} - C_{kk'}/r^6.$$

Здесь r — расстояние между ионами k и k' ; $A_{kk'}$, $\rho_{kk'}$, $C_{kk'}$ — параметры модели. Последнее слагаемое соответствует ван-дер-ваальсовскому взаимодействию. Диагональные элементы динамической матрицы, соответ-

Таблица 1

Параметры межионных потенциалов

Пара ионов	A , эВ	ρ , \AA^{-1}	C , эВ $\cdot \text{\AA}^{-6}$	Ион	Заряд иона, e
Y—O	1190.0	2.97	38.10	Y	2.16
Ba—O	1186.0	2.76	66.10	Ba	1.46
Cu—O	475.40	3.14	0.0	Cu	1.55
O—O	13551.0	6.71	80.38	O	-1.39

ствующие кулоновскому взаимодействию для идеального и дефектного кристаллов в реальном пространстве, рассчитывали по методу Эвальда [8]. Поляризуемость ионов учитывали введением дробных зарядов. Все остальные подробности и расчетные формулы рекурсивного метода приведены в работах [7-9].

2. Результаты расчетов и их обсуждение

а) Идеальные кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ относятся к пространственным группам $R\bar{3}m$ и $R4/m\bar{3}m$. Теоретико-групповой анализ длинноволновых оптических колебаний для этих кристал-

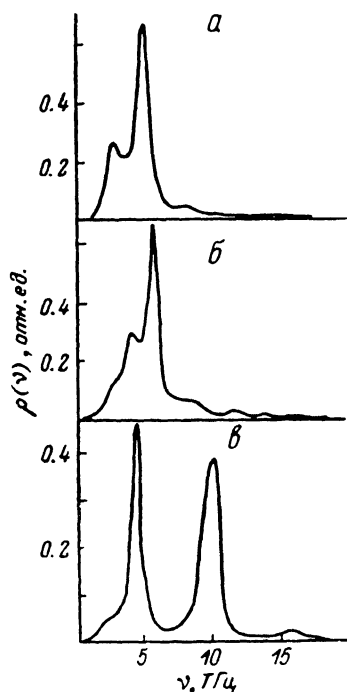


Рис. 1. ЛПС в позиции атома Cu(1) в идеальном кристалле для направлений x (а), y (б), z (в).

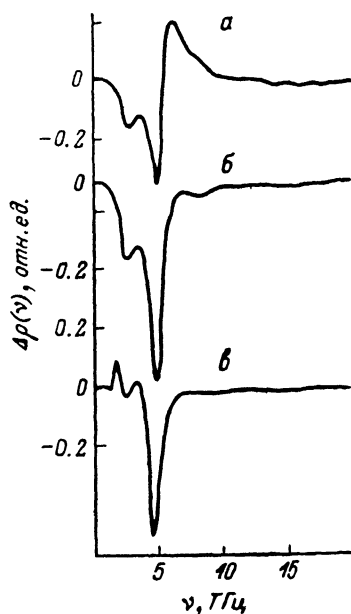


Рис. 2. Изменение ЛПС в позиции Cu(1) для направления x в дефектном кристалле.

а — вакансия кислорода с отрицательным зарядом, б — вакансия с избыточным положительным зарядом, в — без учета кулоновского взаимодействия вакансии с окружением.

лов представлен в работе [1]. В качестве стартовых для описания короткодействующей части межионного потенциала пар ионов Y—O, Ba—O, Cu—O и O—O использовали соответствующие параметры из неэмпирических и эмпирических расчетов динамики решетки кристаллов SrO, BaO, NiO [10, 11]. Рассчитанные значения параметров модели, соответствующие наилучшему согласию теоретических и экспериментальных значений частот длинноволновых фононов, приведены в табл. 1. Полученные

при этом частоты фононов идеальных кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в сравнении с экспериментальными данными представлены в табл. 2. Следует отметить, что из многочисленных экспериментальных данных, содержащихся в обзоре [1], в табл. 2 отражены результаты только тех работ, в которых наблюдаемые фононы отнесены к определенным неприводимым представлениям. Удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о корректности выполненных нами расчетов.

б) Кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с вакансиями. Для расчетов ЛПС идеального и дефектного кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ выбирали кластер из 2109 атомов. Наибольший интерес представляют кислородные вакансии в цепочках... $\text{O}(4)-\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$... (обозначения ионов предложены в работе [16]). Поэтому рассчитывались ЛПС в позиции атома $\text{Cu}(1)$ в идеальном кристалле ρ_0 и в кристалле с вакансией ρ атома $\text{O}(4)$. Получали 9—10 пар коэффициентов разложения функции Грина в непрерывную дробь. С использованием процедуры экстраполяции [7] рассчитывали еще 40—45 пар коэффициентов. Вычисленные ЛПС в идеальном кристалле 123 для направлений x, y, z представлены на рис. 1. Для направлений x и y ЛПС близки по количеству пиков и несколько различаются по их положению (2.36, 4.58 ТГц для x и 3.75, 5.4 ТГц для y). ЛПС для направления z существенно отличается от ЛПС в других направлениях, что, вероятно, связано со слоистой структурой кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Таблица 2

Частоты (ТГц) длинноволновых оптических фононов кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$				$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$			
Тип симметрии	Наш расчет	Эксперимент		Тип симметрии	Наш расчет	Эксперимент	
		[12]	[13]			[15]	[15, 11]
A_g (КР)	3.3	3.45	4.26	A_{1g} (КР)	3.27		
	3.8	4.59	14.48		4.14		
	7.3	10.16	17.83		13.52		13.58
	13.2	13.04	10.13		16.94		14.24
	17.3	15.03					
B_{2g} (КР)	1.76 4.14			B_{1g} (КР)	6.12		
	7.30 8.87						10.04
	11.2			E_g (КР)	1.8		
B_{3g} (КР)	2.13 4.10				4.08		
	8.24 9.20				7.73		
	10.79				8.69		
B_{1u} (ИК) TO/LO	1.62/2.5		[14]	A_{2u} (ИК)		3.18	
	4.34/5.2		4.65			4.98	
	5.76/5.5		5.82			4.32	5.76
	6.32/5.9		8.27			6.06	7.58
	9.02/11.0		9.35			8.69	19.69
	11.1/16.6		17.15			16.19	
B_{2u} (ИК) TO/LO	2.4/2.4			E_u (ИК)			
	4.2/4.2						
	6.16/5.1					2.37	
	8.45/7.8					3.81	3.48
	8.48/8.73					6.21	6.53
	10.67/10.67					8.09	10.82
11.65/11.58				8.96	12.95		
B_{3u} (ИК) TO/LO	1.85/1.88				11.75	18.29	
	2.89/2.87			B_{2u}			
	5.15/5.15					3.57	
	6.25/5.28						
	8.3/7.96						
	9.2/8.66						
11.9/11.9							

При расчетах ЛПС кристалла 123 с вакансией возникает вопрос об ее зарядовом состоянии. Известно, что анионная вакансия имеет избыточный положительный заряд [17]. При захвате вакансией одного или двух электронов с созданием активных центров часть электронной плотности может локализоваться в области вакансии, а остальная «размазываться» по ближайшим соседям [18]. Таким образом, в расчетах необходимо учитывать различное зарядовое состояние кислородной вакансии.

На рис. 2 представлены вычисленные приращения ЛПС ($\Delta\rho = \rho - \rho_0$) в позиции атома Cu(1) в направлении x при наличии в исследуемых кристаллах вакансии атома O(4) с различным зарядовым состоянием. Если в области анионной вакансии имеется отрицательный компенсирующий заряд или его часть, то в приращении ЛПС наблюдается максимум с частотой ~ 6.25 ТГц (рис. 2, а). Новый максимум связан с квазилокальными колебаниями, индуцируемыми вакансией. В случае вакансии с избыточным положительным зарядом дополнительных колебательных мод не обнаружено (рис. 2, б). Расчет изменений ЛПС при наличии в кристалле вакансии, но без учета ее кулоновского взаимодействия с окружением показал, что в этом случае в акустической части спектра появляется резонансное колебание с частотой 1.75 ТГц (рис. 2, в).

Расчеты свидетельствуют о существенных отличиях в фоновых спектрах кристаллов 123 при наличии в них кислородных вакансий с различным зарядовым состоянием. Можно предположить, что более вероятна модель отрицательно заряженной вакансии, поскольку предсказанные расчетами изменения фононного спектра вблизи 6.25 ТГц согласуются с рядом экспериментов [1, 12], в которых наблюдались дополнительные полосы в спектрах ИК и КР на частоте около 6.6 ТГц.

Из полученных результатов вытекает необходимость постановки специальных экспериментов по определению зарядового состояния вакансии кислорода в сверхпроводниках 123, что позволит сделать однозначный выбор модели при дальнейших исследованиях динамики их решетки.

Список литературы

- [1] Feile R. // *Physica C*. 1989. V. 159. N 1. P. 1—32.
- [2] Shanker J., Kumar M. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1987. V. 142. N 2. P. 325—352.
- [3] Kress W., Schroder U., Prade J., Kulkarni A. D., de Wette F. W. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 4. P. 2906—2909.
- [4] Шапкин С. Ю., Мазауренко В. Г., Никифоров А. Е. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 5. С. 1576—1578.
- [5] Bruesch P., Buhner W. // *Z. Phys.* 1988. V. 70. N 1. P. 1—8.
- [6] Мазауренко В. Г., Кортов В. С., Зацепин А. Ф. // *Укр. физ. журн.* 1988. Т. 33. № 1. С. 128—130.
- [7] Мазауренко В. Г., Кортов В. С., Зацепин А. Ф. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 11. С. 266—268.
- [8] Gillan M. J., Jacobs P. W. M. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. N 2. P. 759—777.
- [9] Black J. E., Laks B., Mills D. L. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. N 4. P. 1818—1829.
- [10] Mackrodt W. C., Stewart R. F. // *J. Phys. C*. 1979. V. 12. N 3. P. 431—449.
- [11] Catlow C. R. A., Mackrodt W. C., Norgett M. J., Stoneham A. M. // *Phyl. Mag.* 1977. V. 35. N 1. P. 177—187.
- [12] Поносов Ю. С., Болотин Г. А., Гурин О. В., Чеботаев Н. М., Самохвалов А. А., Наумов С. В. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 48. № 7. С. 380—383.
- [13] Hemley R. J., Mao N. K. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 22. P. 2340—2342.
- [14] Stavola M., Krol D. M., Scheemlyer L. F., Sunshine S. A., Waszczak J. V., Kosinski S. G. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 33. N 1. P. 287—292.
- [15] Grawford M. K., Farnett W. E., McCarron E. M., Bordia R. K. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 16. P. 11382—11390.
- [16] Beech F., Miraglia S., Santoro S., Roth R. S. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 16. P. 8778—8781.
- [17] Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., 1974. 336 с.
- [18] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3132.