

Расчет линейной и квадратичной по смещениям ионов составляющих потенциала электрон-ионного взаимодействия в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

© Б.В. Новыш, Н.Н. Дорожкин, Е.М. Гололобов, В.М. Анищик

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220726 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 15 января 1997 г.)

Представлен простой метод расчета квадратичной по смещениям ионов составляющей потенциала взаимодействия электронов с ионной подсистемой кристалла. Проведен расчет потенциала электрон-ионного взаимодействия в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для высокочастотных мод симметрии A_g . Отмечается важная роль потенциала Маделунга, приводящего, в частности, к нарушению правил отбора, справедливых в приближении жесткого МТ-потенциала. Квадратичная по смещениям ионов составляющая потенциала может оказывать существенное влияние на расчетные значения матричных элементов, соответствующих электронным переходам с поглощением или испусканием фононов с нулевыми волновыми векторами.

Расчет потенциала взаимодействия электронов с ионами деформированной в процессе колебаний кристаллической решетки представляет собой необходимый этап любого расчета динамики решетки твердых тел "из первых принципов". Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) играет центральную роль в классической теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера и Элиашберга и, несомненно, важно также для понимания феномена высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1,2]. Нелинейные по смещениям ионов компоненты потенциала электрон-решеточного взаимодействия могут быть задействованы в механизме спаривания носителей в высокотемпературных сверхпроводящих системах, и их корректный расчет необходим для различного рода ангармонических моделей ВТСП.

При расчетах потенциала взаимодействия электронов и ионов в рамках традиционного метода жесткого МТ-потенциала (Rigid Muf-fin-Tin Approximation (RMTA)) [3] возникает ряд трудностей, связанных с применяемой в нем процедурой усреднения кристаллического потенциала. Этот подход является слишком грубым применительно к высокотемпературным сверхпроводникам, в которых, с одной стороны, велика роль дальнедействующих кулоновских взаимодействий [4], а с другой — важны эффекты отклонения распределения электронной плотности внутри ионов от сферической симметрии. В [5,6] мы провели обобщение RMTA-модели, позволяющее учесть влияние потенциала Маделунга и анизотропии электронной плотности МТ-сфер на линейную по смещениям ионов компоненту потенциала электрон-ионного взаимодействия и матричные элементы ЭФВ. В настоящей работе мы учитываем также квадратичную по смещениям ионов составляющую потенциала электрон-ионного взаимодействия и проводим расчет линейной и квадратичной компонент потенциала для ряда высокочастотных оптических мод симметрии A_g высокотемпературного сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Рассмотрим статическую деформацию кристалла, вызываемую замороженным в его решетку фононом с волновым вектором \mathbf{q} . В приближении жесткого сдвига электронной плотности [5,6] электростатическая составляющая потенциала возмущения в промежуточной (или, более точно, внешней по отношению к смещающимся в процессе данного колебания МТ-сферам) области определяется разностью маделунговских потенциалов искаженной и исходной конфигураций решетки. Для точки, лежащей внутри смещающейся в процессе данного колебания МТ-сферы, необходимо также учитывать вклад, связанный с жестким сдвигом электронной плотности данного иона, а также вклад обменно-корреляционного потенциала [5,6]. Искажение решетки, вызванное фононом с ненулевым квазиимпульсом, нарушает исходную трансляционную симметрию кристалла, и в качестве ячейки периодичности теперь выступает не элементарная ячейка, а суперячейка, соответствующая данному волновому вектору \mathbf{q} . Используя подход, описанный в [5,6], легко получить выражения для квадратичного по смещениям ионов вклада в потенциал электрон-ионного взаимодействия (соответствующие формулы для линейного вклада приведены в [5]). Так, ограничиваясь лишь сферически-симметричными компонентами электронных плотностей ионов для потенциала взаимодействия, в промежуточной области получаем выражение

$$\delta V^{(2)}(\mathbf{r}) = -(4\pi/\Omega_{sc}) \sum_{\mathbf{Q}} |\mathbf{Q}|^{-2} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \times \exp(-0.25\mathbf{Q}^2/\eta^2) \sum_j Z_{\text{eff}}^j \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) (\mathbf{Q}\delta\mathbf{R}_j)^2, \quad (1)$$

где \mathbf{Q} — векторы обратной решетки, соответствующие искаженной конфигурации кристалла, Ω_{sc} — объем суперячейки, \mathbf{R}_j — радиус-векторы узлов суперячейки, $\delta\mathbf{R}_j$ — смещения ионов, η — параметр порядка единицы, Z_{eff}^j — эффективные заряды [5].

Использование двойного представления электронных волновых функций и кристаллического потенциала в

расчетах зонной структуры требует знания угловых компонент потенциала электрон-ионного взаимодействия в области внутри МТ-сфер для расчетов матричных элементов ЭФВ. Они легко могут быть получены как для линейного [5,6], так и для квадратичного по смещениям ионов вкладов; при учете лишь сферически-симметричных компонент электронных плотностей МТ-сфер угловые компоненты квадратичного по $\delta\mathbf{R}$ вклада в потенциал возмущения принимают вид (L, M — орбитальное и азимутальное квантовые числа)

$$\delta V_{00}^{(2)}(r') = (\sqrt{\pi}/3)\Phi_1(r'; \eta) \times (\delta R_x^2 + \delta R_y^2 + \delta R_z^2) + \delta W_{00}^{(2)}(r') \quad (2)$$

для $L = M = 0$,

$$\delta V_{L0}^{(2)}(r') = (\sqrt{\pi}/2)\sqrt{2L+1}\Phi_2(r'; \eta) \times \left[(-t_1 + 0.5t_2 + 0.5t_3)(\delta R_x^2 + \delta R_y^2) + \delta_{L2}\pi^{-1/2} \frac{L(L-1)}{(2L-1)(2L+1)}\delta R_z^2 \right] + \delta W_{L0}^{(2)}(r') \quad (3)$$

для $L > 0, M = 0$,

$$\delta V_{L,\pm 1}^{(2)}(r') = \pm (\sqrt{\pi}/2)\sqrt{\frac{2L+1}{L(L+1)}}\Phi_2(r'; \eta) \times [3t_1 + Lt_2 + (L+1)t_3](\delta R_x \mp \delta R_y)\delta R_z + \delta W_{L,\pm 1}^{(2)}(r') \quad (4)$$

для $L \geq 1, M = \pm 1$,

$$\delta V_{L,\pm 2}^{(2)}(r') = (\sqrt{\pi}/2)\sqrt{\frac{(2L+1)}{L(L+1)(L+2)(L-1)}}\Phi_2(r'; \eta) \times [-t_4 + 0.5t_5 + 0.5t_6](\delta R_x^2 - \delta R_y^2 \mp i\delta R_x\delta R_y) + \delta W_{L,\pm 2}^{(2)}(r') \quad (5)$$

для $L \geq 2, M = \pm 2$. В последних соотношениях $r' = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|$ (\mathbf{R}_p — радиус-вектор узла, соответствующего рассматриваемой сфере) и введены следующие сокращенные обозначения:

$$\Phi_1(r'; \eta) = \frac{d^2 V_{MT}(r')}{dr'^2} + \frac{2}{r'} \frac{dV_{MT}(r')}{dr'} - (8/\sqrt{\pi})Z_{\text{eff}}^{(t)}\eta^3 \exp(-\eta^2 r'^2),$$

$$\Phi_2(r'; \eta) = \frac{d^2 V_{MT}(r')}{dr'^2} + \frac{1}{r'} \frac{dV_{MT}(r')}{dr'} + 6Z_{\text{eff}}^{(t)} \frac{\text{erf}(\eta r')}{(r')^3} - (4/\sqrt{\pi})Z_{\text{eff}}^{(t)}\eta \exp(-\eta^2 r'^2)[3(r')^{-2} + 2\eta^2],$$

где $V_{MT}(r')$ — локальная компонента МТ-потенциала, определяемая распределением электронной плотности внутри рассматриваемой МТ-сферы (t), $\text{erf}(x)$ — функция ошибок. Входящие в формулы (2)–(5) функции $\delta W_{LM}^{(2)}(r')$ представляют собой угловые компоненты квадратичной по смещениям ионов дальнедействующей составляющей взаимодействия электронов с ионами решетки (потенциал Маделунга); коэффициенты t_j выражаются через присоединенные полиномы Лежандра $P_L^M(x)$

$$t_1 = \frac{1}{(2L-1)(2L+1)} \int_{-1}^{+1} P_L^2(x) dx,$$

$$t_2 = \frac{1}{(2L+1)(2L+3)} \int_{-1}^{+1} P_{L+2}^2(x) dx,$$

$$t_3 = \frac{1}{(2L-1)(2L+1)} \int_{-1}^{+1} P_{L-2}^2(x) dx$$

(коэффициенты $t_4 - t_6$ получаются заменой верхнего индекса полиномов Лежандра с 2 на 4).

В приближении сферически-симметричного распределения заряда внутри МТ-сфер лишь дальнедействующие компоненты потенциала могут вызывать процессы электронного рассеяния с $|\Delta M| > 2$. Легко показать, что угловые компоненты потенциала Маделунга для произвольных (L, M) имеют вид

$$\delta W_{LM}^{(2)}(r') = (16\pi^2 i^L / \Omega_{sc}) \sum_{\mathbf{Q}} |\mathbf{Q}|^{-2} \exp(-0.25\mathbf{Q}^2 / \eta^2) \times j_L(Qr') Y_{LM}^*(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_p) \times \sum_j Z_{\text{eff}}^j \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) (\mathbf{Q}\delta\mathbf{R}_j)^2, \quad (6)$$

где $j_L(x)$ — сферические функции Бесселя, Y_{LM} — сферические гармоники.

Анализ соотношений (2)–(6) свидетельствует, в частности, о том, что учет квадратичной по смещениям $\delta\mathbf{R}$ компоненты потенциала взаимодействия приводит к расширению спектра разрешенных в РМТА процессов рассеяния электронов (ненулевыми компонентами потенциала возмущения в РМТА-модели являются $\delta V_{10}, \delta V_{1,\pm 1}$, вследствие чего возможны лишь процессы рассеяния с изменением квантовых чисел $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$). Более корректный учет дальнедействующей составляющей взаимодействия электронов проводимости с ионной подсистемой кристалла, осуществляемый в рамках предлагаемой модели, снимает столь жесткие ограничения на изменения квантовых чисел (l, m) как в линейном [5], так и в квадратичном по $\delta\mathbf{R}$ приближении, что может оказать существенное влияние на расчетные значения матричных элементов.

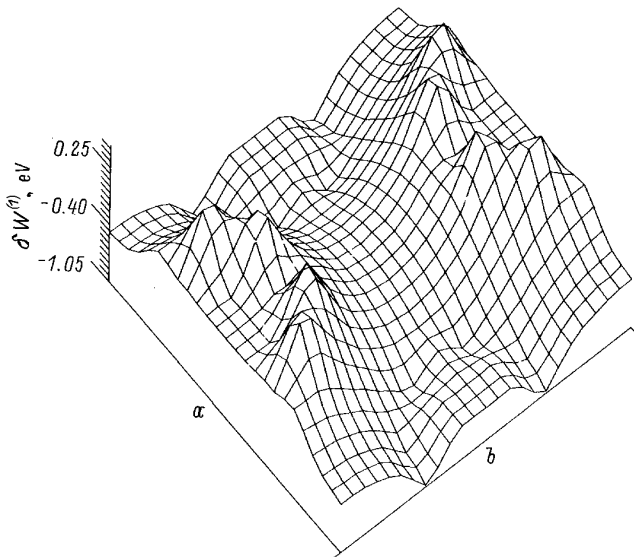


Рис. 1. Линейная по смещениям ионов компонента потенциала Маделунга для фонона $\omega = 330 \text{ cm}^{-1}$. На всех рисунках указаны параметры решетки (**a**, **b**). Разность максимального и минимального значений ($\Delta W^{(1)}$) составляет около 1.3 eV.

Квадратичная по смещениям ионов составляющая потенциала электрон-ионного взаимодействия должна учитываться при расчетах матричных элементов, соответствующих поглощению или испусканию фононов с $\mathbf{q} = 0$. Соответствующие поправки легко могут быть получены путем учета соотношений (1)–(6) в формулах для матричных элементов ЭФВ, приведенных в [5] ((15), (16)).

Используя приведенные в [5] и в настоящей работе соотношения, мы провели расчет линейной и квадратичной по $\delta \mathbf{R}$ компонент потенциала электрон-ионного взаимодействия в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для оптических фононов симметрии A_g . Использовалась электронная плотность, полученная в ходе самосогласованного расчета энергетической зонной структуры этого соединения [7]. Следует отметить, что в отличие от метода, основанного на Фурье-представлении возмущающего потенциала [8,9], реализация настоящего метода расчета не требует использования чрезмерно большого числа векторов обратной решетки, что существенно снижает затраты машинного времени (фактически, хорошая сходимость результатов наблюдается уже для 6000–8000 векторов обратной решетки при $\eta = 1$). На рис. 1–6 приводится дальнедействующая составляющая потенциала взаимодействия в плоскости $\text{Cu}_2\text{--O}_2\text{--O}_3$ для трех оптических фононов симметрии A_g (их частоты соответствуют примерно 330, 440 и 500 cm^{-1}). Амплитуды смещений ионов в рассматриваемых фононных модах брались из работы [10].

Результаты расчета свидетельствуют о существенной роли дальнедействующих составляющих потенциала электрон-ионного взаимодействия в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и необходимости их корректного учета при расчете матричных элементов и определяемых ими характеристик: спектральной плотности и константы ЭФВ. Как видно из рисунков, значения маделунговских компонент потенциала могут достигать нескольких eV, что достаточно велико для характеристик, имеющих отношение к фононной подсистеме кристалла. В то же время очевидны значительные вариации как линейной, так и

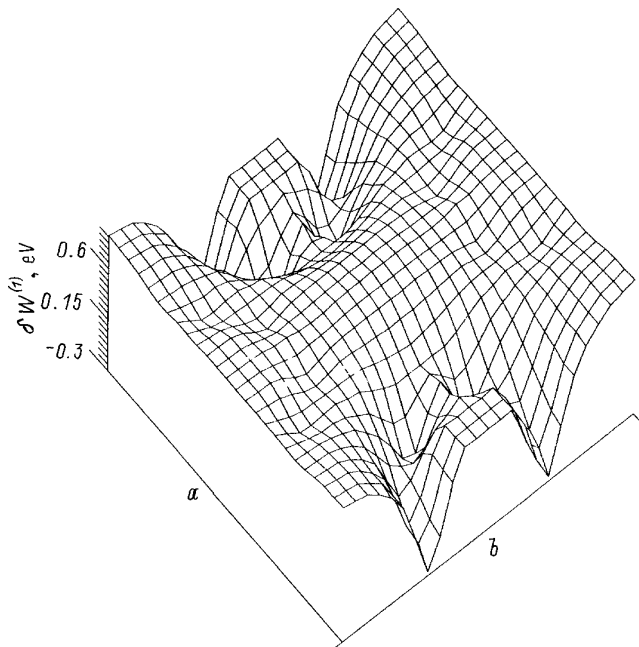


Рис. 2. Линейная по смещениям ионов компонента потенциала Маделунга для фононов $\omega = 440 \text{ cm}^{-1}$. $\Delta W^{(1)} \cong 0.9 \text{ eV}$.

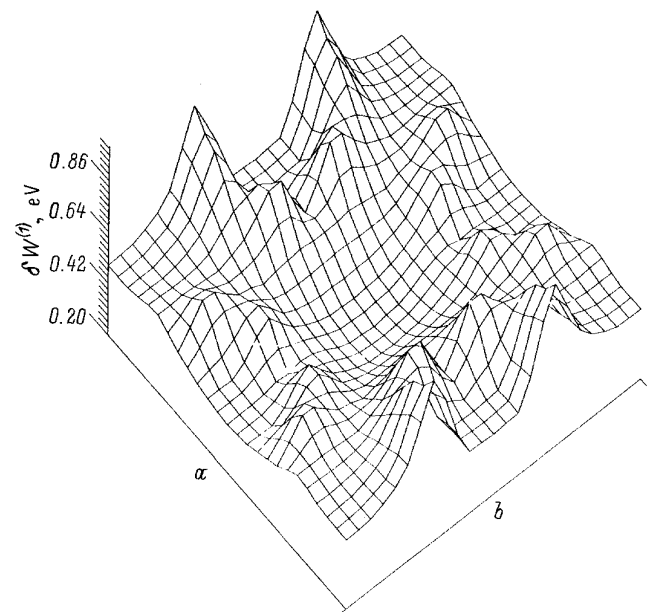


Рис. 3. Линейная по смещениям ионов компонента потенциала Маделунга для фонона $\omega = 500 \text{ cm}^{-1}$. $\Delta W^{(1)} \cong 0.5 \text{ eV}$.

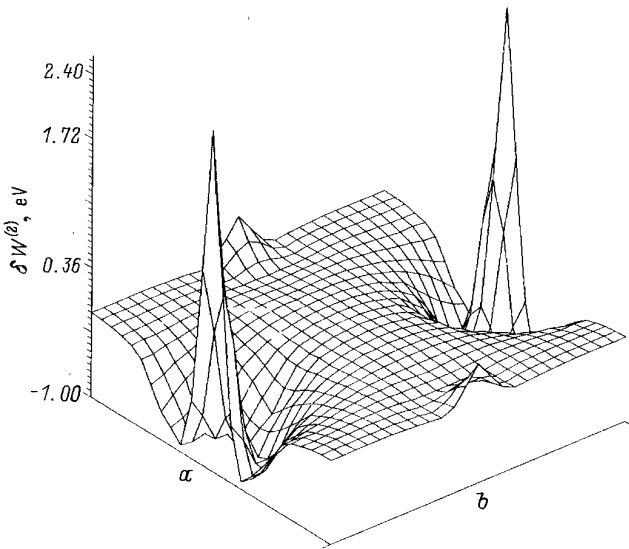


Рис. 4. Квадратичная по смещениям ионов компонента потенциала Маделунга для фонона $\omega = 330 \text{ cm}^{-1}$. Для всех рассматриваемых колебаний квадратичная компонента имеет значительную величину лишь вблизи узлов, соответствующих смещающимся ионам. Амплитуды смещений ионов Cu2 (и Ва) малы по сравнению с амплитудами смещений ионов кислорода (O2, O3 и O4). $\Delta W^{(2)} \cong 3.4 \text{ eV}$.

квадратичной по смещениям ионов составляющих потенциала, что демонстрирует некорректность применяемой в РМТА процедуры усреднения потенциала Маделунга.

Линейная составляющая потенциала (рис. 1–3) характеризуется значительным числом пиков и впадин относительно малой величины. Подобное пространственное распределение иллюстрирует сложную структуру возмущающего потенциала в области внутри МТ-сфер.

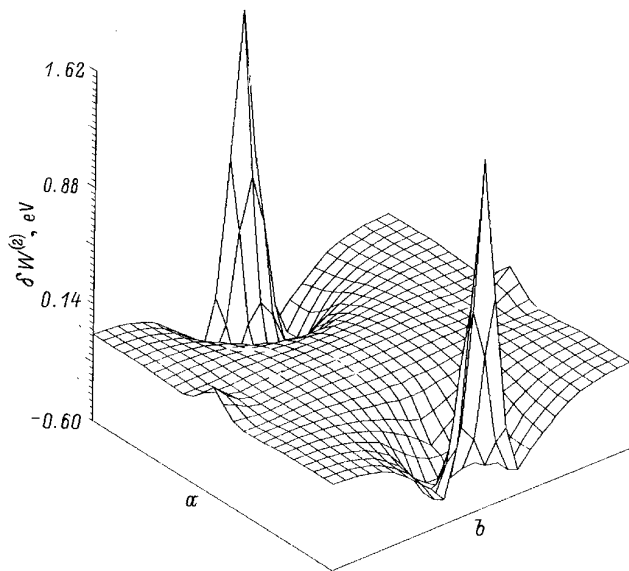


Рис. 5. Квадратичная по смещениям ионов компонента потенциала Маделунга для фонона $\omega = 440 \text{ cm}^{-1}$. $\Delta W^{(2)} \cong 2.2 \text{ eV}$.

По-видимому, даже высокосимметричные колебания способны вызывать появление дополнительных (по отношению к РМТА) угловых компонент потенциала электрон-ионного взаимодействия, приводящих к нарушению правил отбора, справедливых в этом приближении.

Для квадратичной по смещениям ионов составляющей потенциала (рис. 4–6) эффекты анизотропии выражены в значительно меньшей степени. Структура этой составляющей оказывается более простой и характеризуется наличием нескольких достаточно высоких пиков, локализованных в окрестностях узлов O2 и O3 и обусловленных смещениями этих ионов в рассматриваемых фононных модах, а также наличием платообразной области.

Следует отметить, что расчетное распределение обеих составляющих потенциала для высокочастотных мод 330, 440 и 500 cm^{-1} определяется главным образом колебаниями легких ионов O2, O3 и O4, поскольку амплитуды их смещений значительно превосходят амплитуды смещений ионов Cu2 и Ва [10]. В то же время колебания ионов Ва и Cu2 оказывают существенное влияние на структуру $\delta W^{(1,2)}(\mathbf{r})$ для низкочастотных A_g -мод (110 и 150 cm^{-1}), так как в этом случае смещения этих ионов достаточно велики (результаты для мод 110 и 150 cm^{-1} не приведены).

В заключение отметим следующее. Важным преимуществом предлагаемой модели на РМТА является учет реального пространственного распределения дальнедействующей компоненты взаимодействий. Расчеты выявляют сложную структуру этого распределения и достаточно большие значения как линейной, так и квадратичной по смещениям составляющих потенциала. В связи с тем, что расчет матричных элементов ЭФВ требует проведения пространственного интегрирования по объему суперячейки, объем которой может составлять несколько тысяч (а.е.)³, можно ожидать, что учет по-

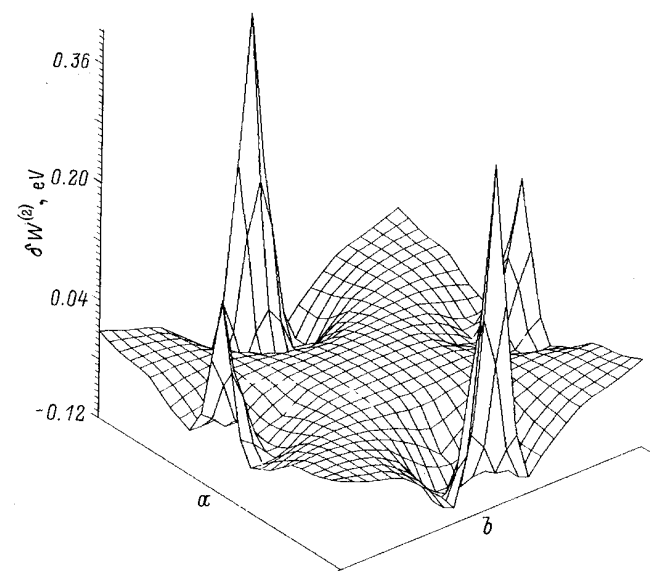


Рис. 6. Квадратичная по смещениям ионов компонента потенциала Маделунга для фонона $\omega = 500 \text{ cm}^{-1}$. $\Delta W^{(2)} \cong 0.5 \text{ eV}$.

тенциала Маделунга должен приводить к значительному отличию матричных элементов и как следствие расчетных значений T_c для ВТСП-систем от получаемых в РМТА-приближении. Учет квадратичной по смещениям ионов компоненты потенциала электрон-ионного взаимодействия особенно важен для межзонных переходов, связанных с поглощением или испусканием электронами фононов с нулевыми квазиимпульсами. Соответствующие поправки к матричным элементам могут оказаться существенными, несмотря на осцилляции волновых функций валентных электронов в области вблизи ядер.

Список литературы

- [1] W.E. Pickett. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 2, 433 (1989).
- [2] В.Л. Гинзбург, Е.Г. Максимов. *СФХТ* **5**, 9, 1543 (1992).
- [3] G.D. Gaspari, B.L. Gyorffy. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 13, 801 (1972).
- [4] H. Krakauer, W.E. Pickett, R.E. Cohen. *Phys. Rev.* **B47**, 2, 1002 (1993).
- [5] Б.В. Новыш, Н.Н. Дорожкин, Е.М. Гололобов, В.М. Анищик. *ФТТ* **37**, 9, 2587 (1995).
- [6] B.V. Novysh, N.N. Dorozhkin, E.M. Gololobov, V.M. Anishchik. *Phys. Stat. Sol. (b)* **195**, 1, 209 (1996).
- [7] Е.М. Гололобов, Н.Н. Дорожкин, Б.В. Новыш. *ФТТ* **35**, 9, 2371 (1993).
- [8] Б.В. Новыш, Н.Н. Дорожкин, Е.М. Гололобов, В.М. Анищик. *ФТТ* **37**, 7, 1920 (1995).
- [9] B.V. Novysh, E.M. Gololobov, N.N. Dorozhkin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **183**, 2, 383 (1994).
- [10] C.O. Rodriguez, A.I. Liechtenstein, I.I. Mazin, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev.* **B42**, 4, 2692 (1990).