

Влияние вакансий и межузельных атомов на динамические свойства сверхпроводника $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

© В.Г. Чудинов, А.Г. Чирков, Ф.А. Саутин

Физико-технический институт Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1997 г.)

Методом молекулярной динамики рассчитано влияние вакансий и межузельных атомов в CuO_2 -слое на спектр колебаний в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Показано, что вероятность возбуждения локальных высокочастотных колебаний нефоновой природы вблизи примесных атомов Sr с энергией $\sim 0.4\text{ eV}$ падает при введении вакансий по меди при концентрации $x = 0.17$, соответствующей максимальной температуре перехода в сверхпроводящее состояние, и еще эффективнее (~ 10 раз) при наличии межузельных атомов. Появление межузельных атомов приводит к квазиаморфизации значительной области вблизи них ($\sim 5-6$ ближайших соседей). Проведено сравнение с известными экспериментальными результатами. Сделан вывод о том, что за поведение системы в полях радиации отвечают в основном межузельные атомы, аномально сильно возмущающие кристаллическую решетку ($\sim 1\text{ nm}$) вплоть до ее аморфизации.

1. Известно, что высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) гораздо чувствительнее к наличию дефектов кристаллической решетки, чем низкотемпературные [1–4]. Их присутствие ведет к уменьшению температуры сверхпроводящего перехода T_c , увеличению ширины сверхпроводящего перехода ΔT_c , росту удельного сопротивления ρ , изменению плотности критического тока j_c .

Несмотря на огромные усилия, приложенные к изучению природы ВТСП, вопрос о структуре и роли дефектов, образованных за счет нарушения стехиометрии и при воздействии различных видов излучения, остается не до конца ясным. На наш взгляд, это связано, во-первых, с использованием недостаточно корректных потенциалов парного взаимодействия (ППВ), которые обычно имеют десятки подгоночных параметров и не учитывают экранировку кулоновского взаимодействия, обусловленную наличием металлической проводимости [5], а во-вторых, с невозможностью разделить влияние многих типов дефектов, образующихся одновременно, на параметры ВТСП. Однако некоторые свойства ВТСП в настоящее время можно считать твердо установленными: 1) деградация температуры перехода наблюдается при дозах, на один-два порядка меньших, чем в сверхпроводниках (СП) на основе соединений со структурой A-15, и на три порядка меньших, чем в металлах, нитридах и карбидах [6]; 2) влияние всех видов облучения при любых внешних условиях качественно одинаково [3]; 3) возможна полная потеря сверхпроводимости, в то время как в других СП T_c падает до конечной величины [6]; 4) все виды излучения до дозы $\sim 0.01\text{ dpa}$ приводят к увеличению параметров решетки, а при 0.1 dpa происходит аморфизация [4]. Удивительно, что единичные точечные дефекты создают области $\sim 1\text{ nm}$ с другими сверхпроводящими свойствами, соизмеримые с длиной когерентности. Такие свойства ВТСП отличаются от свойств обычных СП. Например, на свойства различных соединений с одной и той же структурой A-15 сильно влияет тип

облучения [7,8]. Так, в идентичных условиях облучения быстрыми нейтронами атомного реактора до одной и той же дозы Nb_3Sn разупорядочивается с понижением T_c от 17 до 1.5 К, Mo_3Si аморфизуется с повышением T_c от 1.5 до 6 К, а V_3Si занимает промежуточное положение. При облучении Nb_3Sn α -частицами и ионами кислорода разупорядочения не обнаружено, а T_c снижается до 3.5 К, т. е. полной деградации T_c не наблюдается. Такие различия связаны с тем, что в малых каскадных областях реализуется ситуация "быстрого" остывания без локального плавления или фиксируется структура, обусловленная каскадом столкновения (высокая концентрация $\sim 2-5\%$ изолированных вакансий и их скоплений). В больших же каскадных областях после столкновительной стадии возможно локальное плавление с полным исчезновением образовавшейся ранее дефектной структуры, направленным движением вакансий к центру, а межузельных атомов на периферию [9]. Казалось бы, подобное поведение должно наблюдаться и в ВТСП. Поскольку это не так, следует искать другие причины деградации T_c . По нашему мнению, они связаны с различием природы перехода в сверхпроводящее состояние ВТСП и обычных СП. С этой точки зрения система La-Sr-Cu-O представляет особый интерес, поскольку обладает сравнительно простой структурой и максимальной чувствительностью к воздействию радиации (близкой к ней чувствительностью обладает только система Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O). Верхняя граница чувствительности лежит между $2 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5}\text{ dpa}$ [4].

Достаточно полного понимания механизма ВТСП в рамках традиционных представлений в настоящее время нет [10]. В [11–14] предпринята попытка решения этой проблемы с помощью принципиально нового подхода, предложенного нами в рамках ангармонического приближения. В этих работах динамика кристаллической решетки системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ исследовалась методом молекулярной динамики. Было показано, что при определенных условиях (наличие сильного ангармониз-

ма и резкой анизотропии межатомного взаимодействия вдоль и поперек CuO_2 -слоя) в решетке возбуждаются с большой вероятностью локальные высокочастотные колебания (ЛВК) нефононной природы (обладающие как вращательными, так и поступательными степенями свободы и энергией ~ 0.4 eV) атомов кислорода слоя CuO_2 вблизи примесных атомов Sr. Более того, их средняя кинетическая энергия до ~ 100 раз превышает среднюю. Матрица при этом эффективно "охлаждается", и по ней в принципе может протекать сверхпроводящий ток. Механизм спаривания носителей тока при этом может быть любым, в том числе и обычным электрон-фононным. Естественно, в этом случае $T_{сех} \gg T_{сmat}$ (где экспериментально измеренная температура образца $T_{сех}$ есть усредненная макроскопическая величина). Следует особо подчеркнуть, что это колебания нефононной природы и на них не распространяются ограничения по величине энергии, связанной с длиной волны фонона в кристаллической решетке. Такая ситуация вполне возможна только в системах при наличии значительного ангармонизма, когда каноническое распределение несправедливо (газ квазичастиц неидеальный, фононы сильно взаимодействуют друг с другом и возбуждаются солитоны). Возможно, ЛВК ответственны за пики в спектрах инфракрасного рассеяния света в области энергий ~ 0.4 eV, хотя в настоящее время считается, что за них ответственны возбуждения в электронной подсистеме, а также поляроны, т. е. однозначного толкования этот экспериментальный факт не имеет. Для прояснения этого вопроса необходимы эксперименты по рассеянию нейтронов, которые в указанном диапазоне энергий не проводились в силу технических сложностей (см. [11]).

Вклад ЛВК в общую плотность колебательных состояний (ПКС) оценивался модельным параметром S_{hf}/S_{lf} , где S_{hf} и S_{lf} — площади под кривыми, описывающими локальные высокочастотные пики и низкочастотную часть ПКС соответственно. Была установлена корреляция модельного параметра с T_c в зависимости от концентраций Sr и внешних давлений [13]. С увеличением этого модельного параметра T_c растет. Естественно, что чем больше концентрация атомов Sr (в приближении малых концентраций), тем больше "разогретых" областей, тем сильнее "охлаждается" матрица при одной и той же экспериментально измеряемой температуре и тем выше температуры, при которых возможен сверхпроводящий переход. Но при больших концентрациях Sr "разогретые" области начинают перекрываться, что ведет к подавлению сверхпроводимости. В других ВТСП подобные "разогретые" области в принципе могут возникать за счет дефектов другого типа.

В данной работе изучается влияние точечных дефектов на динамические свойства в системе $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

2. Методика расчета описана в [11]. Исследована динамика решетки при концентрации Sr $x = 0.17$ и температуре $T = 70$ K. Модельный кристаллит состоял из трех слоев ($La(Sr)-O$, CuO_2 , $La(Sr)-O$) и содержал

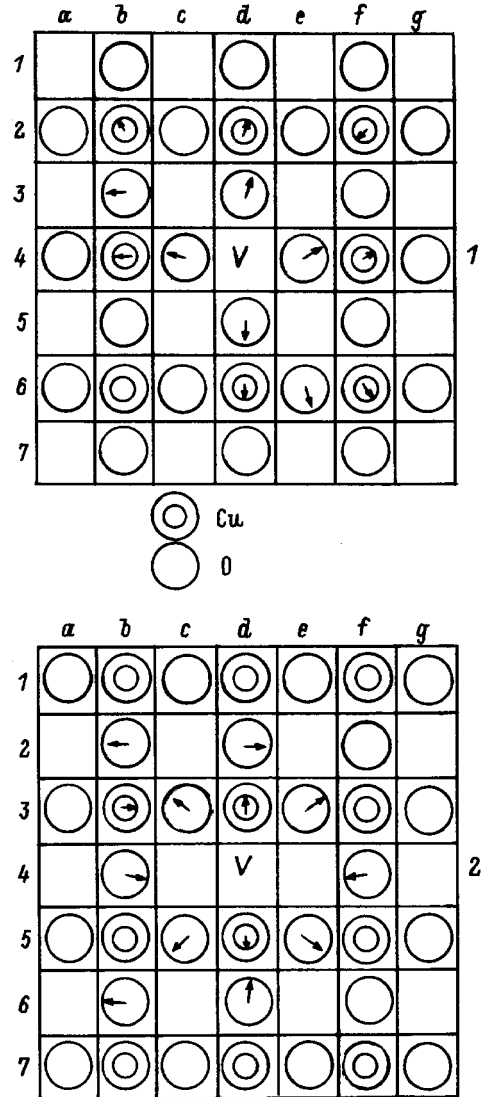


Рис. 1. Структура вакансий в $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$. 1 — Cu-вакансия, 2 — O-вакансия. V — вакансия.

~ 2050 атомов. Атомы в слоях $La(Sr)-O$ жестко закрепились. Слой CuO_2 содержал ~ 700 подвижных атомов. Вдоль CuO_2 слоя задавались циклические граничные условия. Вакансии и межузельные атомы (МУА) формировались путем выкидывания или добавления атомов в слое CuO_2 с последующей релаксацией. Использовались ППВ из работы [15]. Они обеспечивали устойчивость решетки, качественно воспроизводили экспериментально измеренную низкочастотную часть ПКС и, следовательно, упругие постоянные. Взаимодействие дефектов исключалось. Концентрация вакансий изменялась от 0 до 3%, а МУА — до 1%. Решетка оставалась стабильной во всех случаях. Параметры ее отличались от экспериментальных не более чем на 5%.

На рис. 1 приведена структура отдельных Cu- и O-вакансий $Cu-O_2$ -слоя при $x = 0.17$. Смещения до $\sim 1\%$ захватывают 1–2 ближайших соседа. Численные

Относительное смещение атомов в $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$

Около вакансии кислорода			Около вакансии меди		
атом	$\Delta x/a_0$	$\Delta y/a_0$	атом	$\Delta x/a_0$	$\Delta y/a_0$
2b	-0.001	0.000	2b	-0.001	-0.001
2d	0.001	0.000	2c	0.000	0.000
2f	0.000	0.000	2d	0.001	-0.005
3b	0.001	0.000	2e	0.000	0.000
3c	-0.002	-0.002	2f	-0.001	0.001
3d	0.000	-0.001	3b	-0.001	0.000
3e	0.003	-0.002	3d	0.001	-0.003
3f	0.000	0.000	3f	0.000	0.000
4b	0.001	0.000	4b	-0.004	0.000
4f	-0.002	0.000	4c	-0.002	0.000
5b	0.000	0.000	4e	0.003	-0.001
5c	-0.003	0.002	4f	0.005	-0.001
5d	0.000	0.001	5b	0.000	0.000
5e	0.003	0.002	5d	0.000	0.002
5f	0.000	0.000	5f	0.000	0.000
6b	-0.001	0.000	6b	0.000	0.000
6d	0.001	-0.004	6c	0.000	0.000
6f	0.000	0.000	6d	0.000	0.004
			6e	0.000	0.001
			6f	0.000	0.001

данные приведены в таблице. Качественно похожие результаты по порядку величины смещений атомов были получены и при расчетах обычных СП [16,17]. Но в исследуемой системе наблюдались заметные нарушения симметрии в релаксации атомов окружения из-за наличия примесных атомов Sr.

Параметр $S_{\text{hf}}/S_{\text{lf}}$ зависит от концентрации вакансий того или иного типа. Медные вакансии вплоть до концентраций $\sim 1\%$ приводят к резкому падению величины $S_{\text{hf}}/S_{\text{lf}}$ в 2–3 раза, а кислородные вакансии практически не оказывают влияния.

Межузельные атомы (Sr, La, Cu, O) в CuO_2 -слое оказывают существенно более сильное возмущение. По существу, определить их структуру невозможно. Скорее, следует говорить об образовании квазиморфной области размером $\sim 1-1.5$ nm. Смещения атомов в первой координационной сфере достигают $\sim 100\%$, а в пятой-шестой сферах $\sim 5\%$ (рис. 2). Даже единичный МУА ($c \sim 0.15\%$) оказывает очень большое влияние на ПКС. $S_{\text{hf}}/S_{\text{lf}}$ уменьшается для Sr в ~ 30 раз, для La и Cu в ~ 20 раз, для O в ~ 15 раз. При $c \sim 1\%$ ЛВК подавляются практически полностью (рис. 3), т.е., если учитывать корреляцию $S_{\text{hf}}/S_{\text{lf}}$ с T_c , в ВТСП должно происходить практически полное исчезновение T_c при достаточно низких дозах $\sim 10^{-3}$ дпа, что хорошо соответствует экспериментальным данным.

3. К сожалению, не накоплено достаточного количества систематического экспериментального материала для корректного обсуждения и сравнения деталей поведения системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в условиях облучения. В настоящее время можно обсуждать только отдельные фрагменты. За счет МУА, Cu-вакансий, согласно нашим

результатам, T_c должна падать уже при очень малых флюенсах.

Отметим также корреляцию между известным экспериментальным фактом о более сильном воздействии одинаковой дозы облучения на ВТСП с более высокими T_c и существенным уменьшением параметра $S_{\text{hf}}/S_{\text{lf}}$ при $x = 0.17$ (данной концентрации в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ соответствуют $T_{c \text{ max}}$ в эксперименте) по сравнению с $x = 0.03$ [12].

В соответствии с полученными результатами вакансии вряд ли могут быть главной причиной, ответственной за эффект подавления ВТСП, поскольку размеры областей, в пределах которых атомы заметно смещаются ($\sim 1\%$), охватывают 2–3 координационные сферы ($\sim 0.2-0.3$ nm) и качественно не отличаются от таковых в соединениях со структурой A-15. Исходная симметрия кристаллической решетки при этом сохраняется. ПКС хотя и деформируется за счет уменьшения ЛВК, но не очень сильно.

Существенно более сильное влияние на свойства ВТСП в условиях радиации должно оказывать появление МУА. Они создают квазиморфные зоны размером $\sim 1-1.5$ nm и полностью подавляют ЛВК уже при малых дозах. Экспериментально такие зоны, обладающие диэлектрическими свойствами, наблюдаются при облучении, в том числе и при образовании единичных дефектов при облучении быстрыми электронами [4], которые производят единичные пары Френкеля. Прямые эксперименты по пиннингу с использованием электронной микроскопии [18] подтверждают этот вывод.

В чем же физическая причина подобного влияния дефектов? На наш взгляд, это связано с большой величиной ангармонического вклада в энергию взаимодействия атомов. И теоретически [14], и экспериментально [19] показано, что только в этом случае возможно возбуждение ЛВК. Ранее нами было показано [11], что мощные силы межатомного взаимодействия в поперечном направлении могут удерживать атомы CuO_2 -слоя в неравновесных положениях относительно продольных направлений, чем и обуславливается ангармонический вклад. Создавая вакансии, мы позволяем атомам окружения релаксировать в сторону минимума ППВ, т.е. уменьшения ангармоничности. При этом уменьшаются вклад ЛВК в общую плотность состояний и T_c .

В случае появления МУА этот процесс происходит более активно за счет появления существенно больших по объему зон возмущения ($v \sim 100$ раз), т.е. тип радиационного воздействия, если он способен образовать МУА, не должен играть существенной роли. Это прекрасно согласуется с известными экспериментальными данными, речь о которых шла выше.

Естественно, что на полученные результаты может оказать большое влияние изменение распределения плотности электронных состояний, которое может привести к существенному изменению плотности электронов на поверхности Ферми.

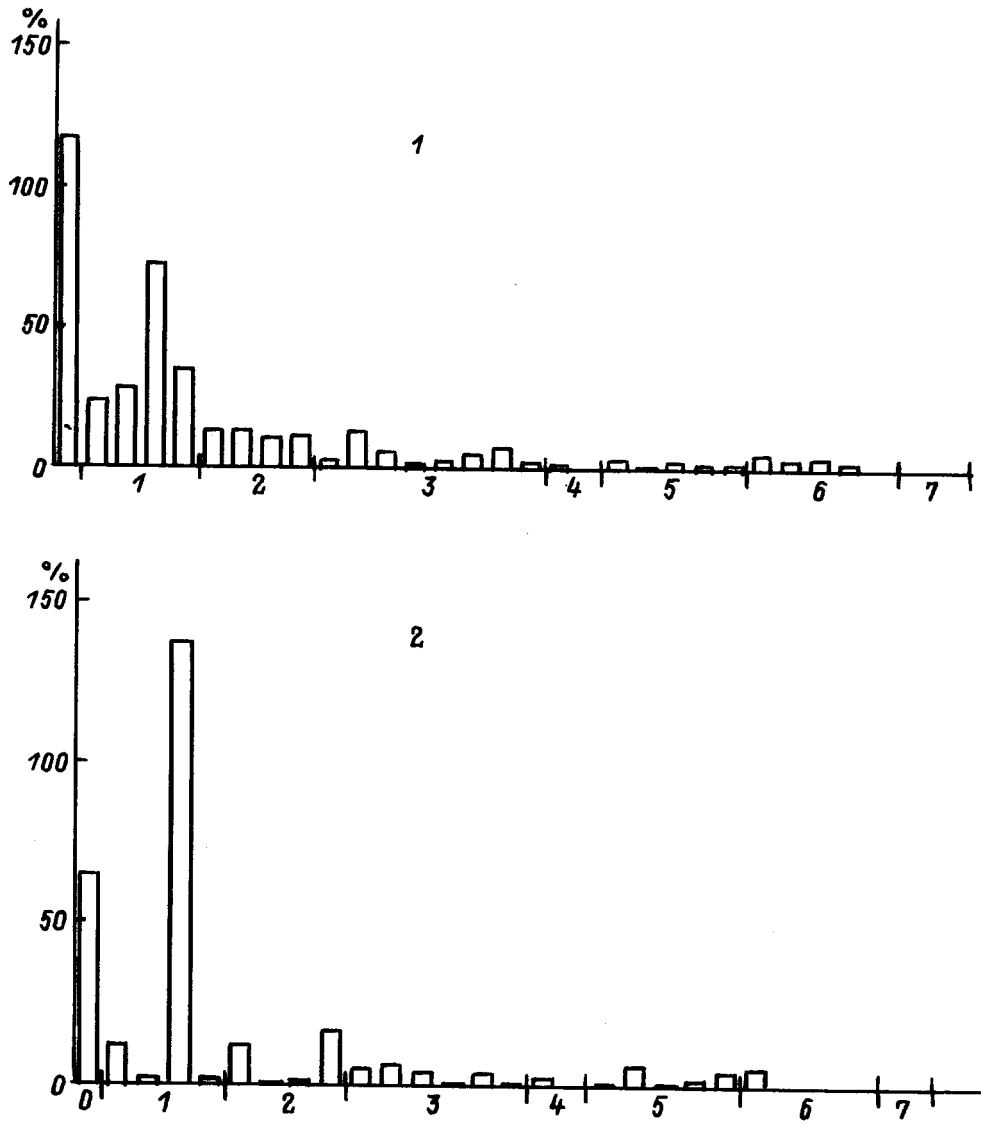


Рис. 2. Смещение атомов от начального положения равновесия в единицах размера ячейки (ось ординат). Числа на оси абсцисс — номера координационных сфер.

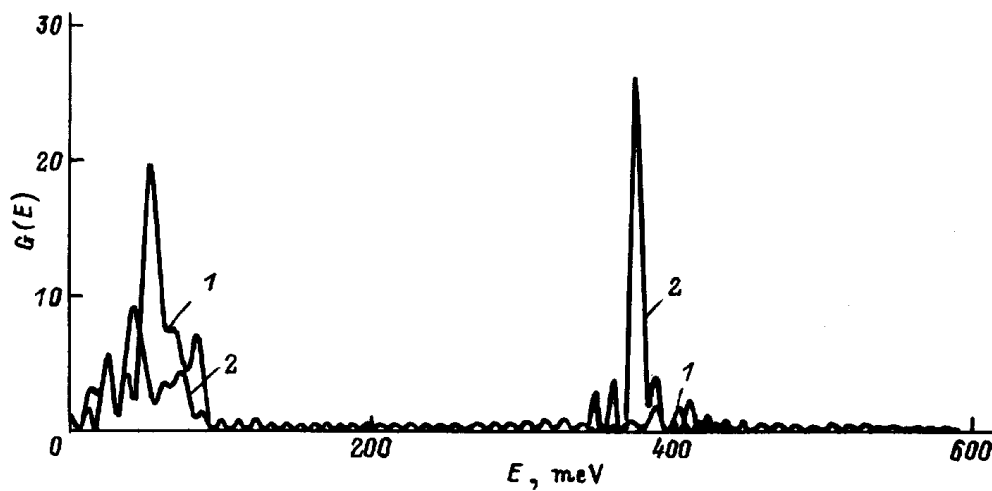


Рис. 3. Плотность колебательных состояний системы $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$. 1 — с одним межузельным атомом La, 2 — без дефекта.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют прямые эксперименты по нейтронному рассеянию, доказывающие существование ЛВК в ВТСП, а наличие пиков в спектрах рассеяния инфракрасного света у La–Sr–Cu–O (~ 0.4 eV), Y–Ba–Cu–O (~ 0.6 eV), Bi–Sr–Ca–Cu–O (~ 1 eV) не имеет однозначной интерпретации из-за возможного рассеяния на электронах. Интерпретация экспериментальных результатов в рамках данной модели, возможно, даст толчок в понимании природы ВТСП.

Авторы благодарят Е.И. Саламатова за плодотворные дискуссии и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Б.А. Алексахин, В.И. Воронин, С.В. Верховский, Б.Н. Гошицкий, С.А. Давыдов, Ю.И. Жданов, А.Е. Карькин, В.Л. Кожевников, А.В. Мирмельштейн, К.Н. Михалев, М.В. Садовский, В.В. Сериков, С.М. Чешницкий. *ЖЭТФ* **95**, 2, 678 (1989).
- [2] K. Shiraishi. *J. Nucl. Mater.* **169**, 305 (1989).
- [3] В.Ф. Елесин, И.А. Руднев. *СФХТ* **4**, 11, 2055 (1991).
- [4] И.А. Аброян, В.Я. Величко. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **54**, 7, 1396 (1990).
- [5] M.S. Islam, M. Leslie, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **21**, L109 (1988).
- [6] J. Gerek, H.C. Li, G. Linker, O. Meyer, C. Politis, F. Ratzel, R. Smithey, B. Strehlau, X.X. Xi, G.C. Xiong. *Symposium on Plasma and ion process of high T_c Superconductors. Tokyo (Aug. 31–Sept. 4 1987)*. P. 312.
- [7] V.G. Chudinov, N.V. Moseev, B.N. Goshchitskiy, V.I. Protasov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **55**, 109 (1979).
- [8] V.G. Chudinov, N.V. Moseev, B.N. Goshchitskiy, V.I. Protasov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **85**, 435 (1984).
- [9] V.G. Chudinov, V.P. Gogolin, B.N. Goshchitskiy, V.I. Protasov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **67**, 62 (1981).
- [10] В.Л. Гинзбург. *СФХТ* **5**, 1, 1 (1992).
- [11] В.Г. Чудинов, А.Г. Чирков, Е.Б. Долгушева, В.М. Дядин. *СФХТ* **6**, 1, 205 (1993).
- [12] В.Г. Чудинов, А.Г. Чирков. *СФХТ* **8**, 2, 243 (1995).
- [13] А.Г. Чирков, В.Г. Чудинов. *СФХТ* **7**, 5, 800 (1994).
- [14] Е.И. Саламатов, В.Г. Чудинов. *ФТТ* **36**, 5, 1392 (1994).
- [15] В.Г. Чудинов, Е.Б. Долгушева, А.А. Юрьев. *СФХТ* **4**, 11, 2086 (1991).
- [16] V.G. Chudinov, N.V. Moseev, B.N. Goshchitskiy, V.I. Protasov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **73**, 325 (1982).
- [17] N.V. Moseev, V.G. Chudinov, B.N. Goshchitskiy, V.I. Protasov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **94**, 147 (1986).
- [18] Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, В.Л. Арбузов, А.Э. Давлетшин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, В. Гавалек. *ФНТ* **19**, 3, 244 (1993).
- [19] Т. Тимаск, Д.Б. Тэннер. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Мир, М. (1990)*. С. 341.