

УДК 539.2 : 548.7

© 1993

О ПРИРОДЕ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ С КИСЛОРОДНЫМИ ВАКАНСИЯМИ

В. Г. Мазуренко, В. С. Кортов

В модели оболочек рекурсивным методом проведены расчеты симметризованных локальных плотностей состояний фононов в идеальных и дефектных кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Выделены частоты квазилокальных колебаний, индуцируемых одиночными и двойными вакансиями кислорода O4. Обсуждается природа «дополнительных» колебаний, наблюдаемых в эксперименте по комбинационно-му рассеянию кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода.

Расчеты динамики решетки кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с кислородными вакансиями рекурсивным методом в модели жестких ионов показали существование квазилокальных колебаний как в акустической, так и в оптической частях фононного спектра [1, 2]. Значения частот квазилокальных колебаний, индуцируемых вакансиями атомов кислорода O4, определялись из расчетов локальной плотности состояний (ЛПС) фононов в позиции атома меди Cu1 в медь-кислородной цепочке¹ ...O4—Cu1—O4... При этом не учитывалась позиционная симметрия дефекта. Кроме того, модель жестких ионов является грубым приближением при описании динамики решетки кристаллов. Более реалистичной в этом плане является модель оболочек. В настоящей работе проведены расчеты динамики решетки кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с вакансиями атомов кислорода O4 в модели оболочек с учетом позиционной симметрии дефекта.

1. Выбор межионных потенциалов взаимодействий, методика расчета

Значения параметров межионных взаимодействий в оболочечной модели приведены в работах [4, 5]. Анализ пригодности этих параметров для наших расчетов показал, что частоты длинноволновых колебаний кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, рассчитанные с использованием параметров работы [4], не согласуются с экспериментальными данными. В противоположность этому использование параметров работы [5] позволяет хорошо описывать фононные спектры как идеальных кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, так и кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ [6]. Это свидетельствует о достоверности выбранных параметров межионных потенциалов и дает основание использовать их в расчетах локальной динамики кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с вакансиями.

Для выделения частот квазилокальных колебаний мы рассчитывали спроектированные симметризованные локальные плотности состояний (ССЛПС) фононов в идеальном и дефектном кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Построение динамической матрицы в оболочечной модели, алгоритм расчетов ССЛПС и частот квазило-

¹ Все обозначения ионов приводятся в соответствии с работой [3].

кальных колебаний описаны в работах [7, 8]. Все расчеты проведены для кластера, состоящего из 200—250 ионов, и соответствуют кристаллу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x \approx 6.95$. Отметим, что кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ обладают сверхпроводящими свойствами при $x > 6.3$ [3].

Ион кислорода O4, а также соответствующая вакансия находятся в позиции точечной группы симметрии D_{2h} . В наших расчетах учитывались симметризованные колебания, спроектированные на область из трех координационных сфер вокруг атома O4, содержащую 11 атомов. В этом случае колебательное представление размерности 33×33 распадается на неприводимые представления точечной группы D_{2h} следующим образом:

$$\Gamma = 5A_g + 2A_u + 4B_{3g} + 5B_{3u} + 3B_{2g} + 5B_{2u} + 3B_{1g} + 6B_{1u}.$$

Нами рассмотрены колебания A_g , B_{3g} , B_{3u} , B_{2g} , B_{2u} и B_{1u} типов симметрии, активных в спектрах комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного поглощения (ИК). Смещения ионов около вакансии рассчитывались по программе MOLSTAT [9].

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Изучены следующие типы дефектов в медь-кислородной цепочке ...O4—Cu1—O4... кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: вакансия атома O4 (V); вакансия в позиции атома O4, захватившая электрон (E, аналог E' -центра в α -кварце); бивакансия атомов O4 (D). В скобках даны обозначения дефектов. При расчете локальной динамики дефекта E считали, что вся электронная плотность локализуется в центре вакансии.

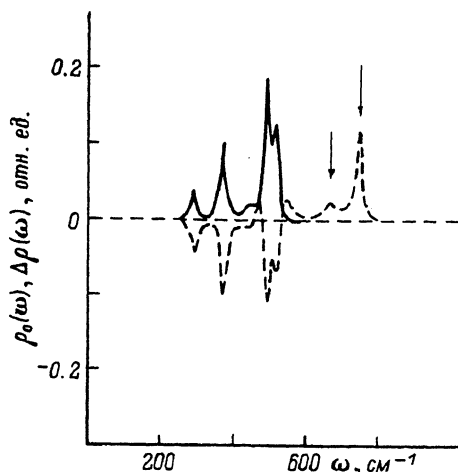
На первом этапе рассчитывали ССЛПС симметрии типа Γ в идеальном кристалле ρ_0^Γ , затем в кристалле с дефектом ρ^Γ и далее их разность $\Delta\rho^\Gamma = \rho^\Gamma - \rho_0^\Gamma$. Из анализа особенностей $\Delta\rho^\Gamma$, а также равенства нулю реальной части функции Грина дефектного кристалла определяли частоты квазилокальных колебаний, индуцируемых дефектами [8]. При расчете ССЛПС типа A_g различали колебания, спроектированные на подрешетку атомов кислорода A'_g и подрешетку атомов бария A''_g . В этом случае появляется возможность получать информацию об искажениях как в высокочастотной, так и в низкочастотной частях фононного спектра кристаллов.

На рисунке в качестве примера приведены ССЛПС типа A'_g в идеальном кристалле (сплошная кривая), а также приращение ССЛПС в кристалле с вакансией (штриховая кривая). Максимумы в $\Delta\rho$ на частотах 650, 737 см^{-1} можно связать с квазилокальными колебаниями, индуцируемыми вакансией. Отметим, что на этих частотах функция Грина дефектного кристалла обращается в нуль.

В табл. 1 приведены расчетные значения частот квазилокальных колебаний, относящихся к симметрии A_g , в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с дефектами V, E и D. Остановимся в основном на анализе колебаний симметрии A_g , о которых в литературе имеется наиболее полная информация, полученная из измерений спектров КР на монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [10—14].

Из правил отбора следует, что в спектрах КР идеального кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ активны пять колебаний симметрии A_g с частотами ~118, ~145, ~335, ~440 и ~500 см^{-1} [14]. В работах [10—13] на однодоменных кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для $6.4 \leq x < 7$ наблюдались наряду с вышеупомянутыми дополнительные колебания, значения которых приведены в табл. 1. Эти колебания не связывались с конкретными дефектами, и поэтому они выделены в отдельную колонку. Обсудим более подробно результаты наших расчетов в сравнении с экспериментом для различных областей фононного спектра.

ССЛПС типа A_g^1 для идеального кристалла $YBa_2Cu_3O_7$ (сплошная кривая) и приращение ССЛПС типа A_g^2 при наличии вакансии кислорода O_4 (штриховая кривая).



Область спектра ниже 200 см^{-1} . Все низкочастотные резонансы связаны с колебаниями атомов бария. Наш расчет показывает возможность существования колебания типа A_g с частотой $\sim 117 \text{ см}^{-1}$ для дефекта V и с частотой $\sim 97 \text{ см}^{-1}$ для дефекта D . Изменение зарядового состояния вакансии приводит к появлению резонансов на частотах ~ 38 и $\sim 156 \text{ см}^{-1}$ (дефект E). Наиболее близко к экспериментально наблюдаемому колебанию с частотой $\sim 126 \text{ см}^{-1}$ лежит рассчитанное квазилокальное колебание с частотой $\sim 117 \text{ см}^{-1}$ (дефект V).

Область спектра в районе 200 см^{-1} . Наш расчет для дефекта V не дает квазилокальных колебаний с частотами в области $220\text{--}230 \text{ см}^{-1}$, которые наблюдаются экспериментально. Это может быть связано с различными значениями концентрации кислорода (параметр x) в расчете и эксперименте. Как отмечалось в работе [11], полоса на частоте $\sim 230 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР отчетливо проявляется при $6.61 \leq x \leq 6.79$ и отсутствует при $x > 6.94$. Уменьшение концентрации кислорода и соответствующее уменьшение параметра x в наших расчетах соответствуют образованию дефекта D . Отметим появление полосы 197 см^{-1} при наличии дефекта D . Можно предположить, что за появление в спектрах КР кристаллов $YBa_2Cu_3O_7$ полосы в области $220\text{--}230 \text{ см}^{-1}$ ответственны бивакансии (дефект D).

Область спектра выше 250 см^{-1} . Высокочастотные квазилокальные колебания связаны с колебаниями ионов кислорода. Экспериментальные данные для этой области носят противоречивый характер (табл. 1). Можно говорить с уверенностью лишь о существовании квазилокальных колебаний в области $580\text{--}630 \text{ см}^{-1}$. Наш расчет дает одно квазилокальное колебание с частотой $\sim 650 \text{ см}^{-1}$ (дефект V) и $\sim 617 \text{ см}^{-1}$ (дефект E).

В табл. 2 приведены результаты расчетов искажений фононных спектров кристаллов $YBa_2Cu_3O_7$ дефектами V и E для колебаний симметрии B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . Отметим, что в экспериментах по КР и ИК поглощению, соответствующих идеальному кристаллу $YBa_2Cu_3O_7$, наблюдается меньшее число

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические частоты «дополнительных» колебаний (в см^{-1}) симметрии A_g в кристаллах $YBa_2Cu_3O_7$

Дефект	Наш расчет		Эксперимент
	A_g^1	A_g^2	
V	650	117	126, 165, 276, 547, 600 [10], 230, 585 630 [11], 220, 580, 621 [12], 220, 580 [13]
E	737		
	400	38	
	540	158	
	617		
D	721		
	197	97	
	703		

Таблица 2

Расчетные значения частот «дополнительных» колебаний (в см^{-1}) в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, индуцируемых дефектами V и D

Дефект	Симметрия				
	B_{3g}	B_{3u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{1u}
V	39	70	110	110	190
	80	160	450	420	420
	142	506		560	520
	380	660		730	650
	640				
E	750				
	110	99	110	100	150
	150	130	450	500	260
	460	209		630	460
	590	253			510
	742	500			
		620			

колебаний, чем должно быть по правилам отбора [14]. Кроме того, экспериментальные данные по колебаниям этих типов симметрии имеют сильный разброс в значениях частот [12, 14]. Поэтому наши расчетные данные по «дополнительным» колебаниям вышеупомянутых типов симметрии носят прогнозирующий характер.

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы.

1. Впервые проведены расчеты частот квазилокальных колебаний в модели оболочек в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с кислородными вакансиями для различных типов симметрии. В отличие от предыдущих расчетов в модели жестких ионов [1, 2] учет позиционной симметрии дефекта, а также использование модели оболочек позволили более определенно интерпретировать соответствие рассчитанных частот квазилокальных колебаний наблюдаемым «дополнительным» колебаниям в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, возникающим при изменении концентрации кислорода.

2. Полученные результаты позволяют утверждать, что все наблюдаемые «дополнительные» колебания в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $6.4 \leq x < 7$, за исключением колебания в области $220\text{--}230 \text{ см}^{-1}$, индуцируются одиночными вакансиями ионов кислорода, а колебание около 230 см^{-1} — двойными вакансиями.

3. Выявлено влияние зарядового состояния вакансии (E -центр) на характер искажений фононных спектров. Установлено, что появление E -центра в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в отличие от вакансии V приводит к качественным и количественным изменениям в фононном спектре. E -центры образуются при облучении кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ионизирующим излучением и можно ожидать появления новых пиков в спектрах КР и ИК.

Авторы благодарят А. Н. Вараксина за проведение расчетов релаксации решетки.

Список литературы

- [1] Мазуренко В. Г., Кортов В. С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3034—3037.
- [2] Мазуренко В. Г., Кортов В. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2470—2472.
- [3] Beech F. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 16. P. 8778—8781.
- [4] Baetzold R. C. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11304—11312.
- [5] Kress W., Schroder U., Prade J., Kulkarni A. D., de Wette F. W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 2906—2909.
- [6] Yim K. K., Oitmaa J., Elcombe M. M. // Solid State Commun. 1991. V. 77. N 5. P. 385—388.
- [7] Мазуренко В. Г., Кислов А. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3443—3445.
- [8] Мазуренко В. Г., Кислов А. Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3403—3407.
- [9] Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. // Деп. ВИНТИ. 1989. № 2395—В89.

- [10] Burns G., Dacol F. H., Field C., Holtzberg F. // Solid State Commun. 1991. V. 77. N 5. P. 371—376.
[11] Поносков Ю. С., Болотин Г. А., Гурин О. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. № 7. С. 380—383.
[12] McCarty K. F., Lim J. Z., Shelton R. N., Radousky H. B. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 13. P. 8792—8797.
[13] Slakey F., Klein M. V., Rice J. P., Ginsberg D. M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 4. P. 2643—2646.
[14] Feile R. // Physica C. 1989. V. 159. N 1. P. 1—32.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
2 ноября 1992 г.