

УДК 539.219.3

©1995

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Н.В. Мосеев

Институт физики металлов в УрО РАН, Екатеринбург

(Поступила в Редакцию 7 февраля 1994 г.)

В окончательной редакции 22 декабря 1994 г.)

Методом молекулярной статистики в приближении Мотта-Литтлтона для дефектов в ионных кристаллах вычислены энергии образования вакансий и межузельных ионов в анионной подрешетке, а также антиузельных замещений и вакансий в катионной подрешетке. Определены энергии образования кислородных пар Френкеля и дефекта Шоттки. Показано, что энергетически выгодной является кислородная пара Френкеля около слоя Bi-O_3 . Определены наиболее низкоэнергетические замещения в катионной подрешетке. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными.

Точечные дефекты играют важную роль в формировании сверхпроводящих свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1]. И если в оксидах меди La-Sr-Cu-O и Y-Ba-Cu-O дефекты изучены достаточно полно как экспериментально [1], так и теоретически [2], то в ВТСП на основе Bi и Tl ситуация менее ясна.

На рисунке изображена элементарная ячейка оксида $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (структура 2212), определенная в работе [3]. Элементарная ячейка является тетрагональной ($a = b = 3.814 \text{ \AA}$, $c = 30.52 \text{ \AA}$); она содержит тридцать ионов: четырнадцать ионов образуют четыре катионные подрешетки (Bi , Sr , Ca и Cu), шестнадцать ионов кислорода составляют анионную подрешетку, включающую три неэквивалентных позиции (O_1 , O_2 , O_3).

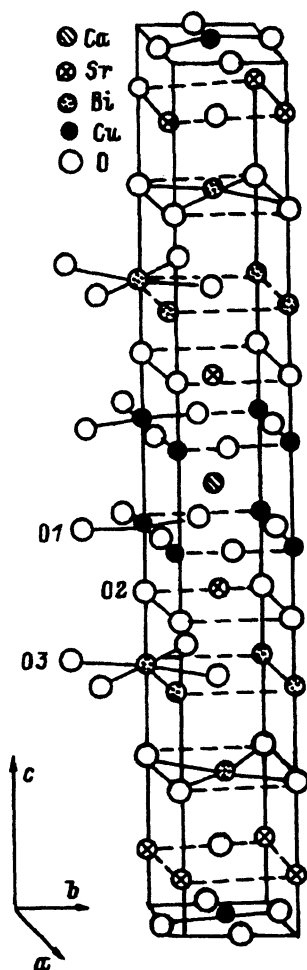
Экспериментальные исследования указывают на существование следующих дефектов. Анализ рентгеноструктурных данных позволил авторам работы [3] предположить, что в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.13}$ присутствуют межузельные ионы кислорода в позиции $[0.5, 0.0, 0.25]$, за счет которых достигается увеличение содержания кислорода относительно стехиометрического состава. Изучение спектров ядерного магнитного резонанса ^{43}Ca в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [4] показало, что атомы Ca могут замещать Sr в его кристаллографических позициях. Однако сложность структуры 2212 предполагает многообразие возможных дефектов. В частности, в катионной подрешетке возможны двенадцать типов антиузельных замещений.

Цель работы состояла в поиске наиболее энергетически выгодных типов дефектов в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

1. Описание модели

Расчеты проводились в рамках метода молекулярной статики с использованием приближения Мотта-Литтлтона для дефектов в ионных кристаллах [5]. Это приближение заключается в следующем. Кристалл, содержащий дефект, делится на две части: область I, непосредственно окружающую дефект, и область II, удаленную от дефекта. Область I рассматривается микроскопически. Область II описывается в виде диэлектрического и упругого континуума. В наших расчетах, проводившихся по компьютерной программе MOLSTAT [6], модельный кристаллит тетрагонального $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ имел форму параллелепипеда; область I содержала до 150 ионов, область II — до 1400 ионов.

Одним из основных параметров метода молекулярной статики являются потенциалы взаимодействия ионов. В случае ионных кристаллов для учета поляризационных свойств обычно используют оболочечную модель иона, в которой ион предполагается состоящим из заряженного



Элементарная ячейка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

ядра, где сосредоточена вся масса иона, и заряженной оболочки с равной нулю массой, имитирующей окружающие ядро электроны. Ядро и оболочка связаны гармоническими силами и могут смещаться друг относительно друга. Ион-ионное взаимодействие включает следующие составляющие: дальнедействующее кулоновское взаимодействие ядер и короткодействующее взаимодействие, обусловленное перекрытием электронных оболочек и силами Ван-дер-Ваальса. Последнее обычно записывают в виде потенциала Букингема.

$$\Phi(r_{ij}) = A \exp(-r_{ij}/\rho) - C/r_{ij}^6,$$

где r_{ij} — расстояние между оболочками ионов, A, ρ, C — константы. Мы использовали для расчетов потенциалы, предложенные в [7].

2. Результаты расчетов и обсуждение

Авторы работы [7] показали, что вычисленные ими потенциалы дают стабильную динамику решетки (не наблюдалось отрицательных частот фононов). Кроме того, результаты расчетов некоторых фононных свойств удовлетворительно согласовались с экспериментом. Однако авторы не исследовали вопрос: какую равновесную структуру можно получить с данным набором потенциалов. Для определения равновесной структуры мы провели релаксацию модельного кристаллита. В табл. 1 приведены вычисленные нами и определенные экспериментально [4] наиболее важные длины связей металл-кислород. Как видно из этой таблицы, экспериментально измеренные длины связей воспроизводятся в наших расчетах с отклонением, не превышающим $\sim 0.32 \text{ \AA}$. Таким образом, потенциалы воспроизводят как энергетические (фононные), так и структурные характеристики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, т.е. являются достаточно корректными для расчетов свойств точечных дефектов.

Были вычислены энергии образования вакансий (V) в анионной и катионной подрешетках, а также энергии образования межузельных ионов кислорода (I). Результаты расчетов приведены в табл. 2. $\text{I}_{\text{O}4}$ — межузельный ион кислорода в позиции $[0.5, 0.0, 0.25]$, т.е. расположенный между плоскостями Bi-0.3; $\text{I}_{\text{O}5}$ — межузельный ион кислорода в

Таблица 1

Сравнение вычисленных и экспериментальных длин связей

Связь	$R_{\text{теор}}, \text{ \AA}$	$R_{\text{exp}}, \text{ \AA}$	$\Delta R, \text{ \AA}$
Ca-O1	2.530	2.525	+0.005
Sr-O1	2.641	2.565	+0.076
Sr-O2	2.749	2.742	+0.007
Sr-O3	3.143	2.911	+0.232
Bi-O2	2.159	2.227	-0.068
Bi-O3	2.731	2.711	+0.020
Cu-O1	1.911	1.911	0
Cu-O2	2.487	2.168	+0.318

Энергии образования вакансий и межузельных ионов

Дефект	E, eV	Дефект	E, eV	Дефект	E, eV
V_{O1}	26.30	V_{Ca}	30.43	V_{Cu}	29.80
V_{O2}	30.30	V_{Sr}	27.50	I_{O4}	-12.40
V_{O3}	33.41	V_{Bi}	24.87	I_{O5}	1.29

позиции $[0.5, 0.5, 0.0]$, т.е. в середине квадрата, образованного ионами Ca. Как видно из этой таблицы, энергия образования межузельного иона I_{O4} значительно ниже, чем I_{O5} . Значит, существование межузельного иона кислорода между плоскостями Bi-O3 энергетически выгоднее, чем в плоскости ионов Ca. Полученный результат подтверждает вывод авторов работы [3] о существовании межузельных ионов кислорода в позиции $[0.5, 0.0, 0.25]$. Это обстоятельство, по нашему мнению, дает дополнительное свидетельство в пользу корректности ион-ионных потенциалов.

Используя энергии образования вакансий, мы вычислили энергию дефекта Шоттки, которая включает сумму энергий образования вакансий в катионной и анионной подрешетках, деленную на их количество. Она оказалась равной $E_s = 28.49 eV$ на дефект. Кроме того, были вычислены энергии образования пар Френкеля: 1) пары, состоящей из межузельного иона I_{O5} и ближайшей к нему вакансии V_{O1} ($E_F^1 = 13.80 eV$ на дефект); 2) пары, состоящей из межузельного иона I_{O4} и ближайшей к нему вакансии V_{O3} ($E_F^2 = 10.51 eV$ на дефект). Из этих результатов очевидно, что энергетически выгодной является пара Френкеля второго типа, включающая межузельный ион кислорода в позиции $[0.5, 0.0, 0.25]$, т.е. наиболее вероятными дефектами разупорядочения в кислородной подрешетке являются пары Френкеля второго типа.

В табл. 3 приведены вычисленные нами энергии образования антиузельных замещений в катионной подрешетке. M_X обозначает, что ион M замещает ион X в его позиции. Обращают на себя внимание очень низкие энергии образования замещений стронция и кальция ионами меди (Cu_{Sr} , Cu_{Ca}). Однако экспериментальные свидетельства присутствия ионов Cu в позициях Sr и Ca нам неизвестны. Выше упоминалось об исследованиях спектров ядерного магнитного резонанса в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [4], которые показали, что ионы Ca находятся в позициях Sr. Из табл. 3 видно, что энергия образования замещения Ca_{Sr}

Таблица 3

Энергии образования антиузельных замещений

Дефект	E, eV	Дефект	E, eV
Sr_{Cu}	-4.21	Cu_{Sr}	-11.44
Ca_{Cu}	3.02	Sr_{Ca}	-5.77
Sr_{Bi}	-0.84	Cu_{Ca}	-9.73
Ca_{Sr}	-6.25	-	-

значительно ниже, чем замещения Ca_{Cu} . Таким образом, результаты нашего расчета подтвердили вывод авторов работы [4]. Следует отметить, что нам не удалось вычислить энергии образования всех возможных типов антиузельных дефектов (табл. 3). Для замещений V_{Cu} , S_{Vb1} , S_{Vb2} , V_{Sr} , V_{Ca} расчеты не имели сходимости, т.е. энергия релаксируемого кристаллита с дефектом непрерывно уменьшалась. Это, возможно, обусловлено малыми размерами модельного кристаллита или недостаточно корректными ион-ионными потенциалами. Кроме того, необходимо отметить следующее. Модель, в рамках которой были проведены расчеты, не включала учет статического и динамического эффекта Яна-Теллера, обусловленного взаимодействием ионов меди Cu^{2+} и локализованных на ионах кислорода дырок (ионов O^{1-}). Этот эффект должен сказаться на свойствах точечных дефектов по крайней мере в подрешетках меди и кислорода. Для решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования.

В заключение отметим, что представляется важным изучение структурных искажений около дефектов (смещений ионов, изменений длин связи). Результаты расчетов этих свойств будут опубликованы в следующих статьях.

Список литературы

- [1] Jorgensen J.D. Phys. Today, 6, 34 (1991).
- [2] Stoneham A.M., Smith L.W. J. Phys.: Cond. Matter. 3, 3, 225 (1991).
- [3] Tarascon J.M., Le Page Y., Barboux P., Bagley B.G., Greene L.H., Mc Kinnon W.R., Hull G.W., Girond M., Hwang D.M. Phys. Rev. B37, 9382 (1988).
- [4] Тарасов В.П., Привалов В.И., Ожогин В.И., Якубовский А.Ю., Шустов Л.Д., Верховский С.В., Жданов Ю.И., Михалев К.Н., Алексапин Б.А., Пучинова Л.В., Кауль А.Р. СФХТ 4, 133 (1991).
- [5] Mott N.F., Littleton M.J. Trans. Faraday Soc. 34, 485 (1938).
- [6] Gavartin J.L., Catlow C.R.A., Shluger A.L., Varaksin A.N., Kolmogorov Yu.N. Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. 1, 29 (1992).
- [7] Prade J., Kulkarni A.D., de Wette F.W., Schröder U., Kress W. Phys. Rev. B39, 2771 (1989).