

УДК 538.915

©1993

## СТРУКТУРНЫЕ АМПЛИТУДЫ СОЕДИНЕНИЯ $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ В ЛМТО-ПРИБЛИЖЕНИИ

*Е.М.Гололобов, Н.Н.Дорожкин, Б.В.Новыш*

Методом ЛМТО проведен самосогласованный расчет зонной структуры соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ . Показано, что рассчитанные с помощью ЛМТО-ПАС кристаллической электронной плотности структурные амплитуды в целом хорошо согласуются с экспериментом.

С момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] прошло уже свыше шести лет. За этот период достигнуты впечатляющие успехи в области синтеза новых сверхпроводящих систем с высокими критическими температурами  $T_c$  и в экспериментальном исследовании разнообразных физических свойств этих материалов.

В то же время прогресс в области создания теории ВТСП является далеко не столь быстрым, что в значительной степени объясняется рядом аномальных, с точки зрения теории Ферми-жидкости, свойств нормального состояния этих систем (см., например, обзоры [2,3]). Множество моделей, разработанных к настоящему времени, может классифицироваться в зависимости от того, лежит или нет в их основе «классическая» ферми-жидкостная концепция нормального состояния ВТСП (см. [2] и приводимые там ссылки).

Обоснование той или иной картины нормального состояния, естественно, требует тщательного сравнения экспериментальных результатов с предсказаниями теории, в частности с результатами традиционных, хорошо апробированных на «обычных» материалах методов расчета физических характеристик: энергетической зонной структуры (ЭЗС), фононных спектров, спектральной плотности электрон-фононного взаимодействия и т.п. В этой связи наиболее простыми в плане проведения расчетов «из первых принципов» являются расчеты ЭЗС и непосредственно связанных с ней свойств, например распределения электронной плотности и потенциала в кристаллической решетке.

В настоящей работе мы приводим результаты самосогласованного расчета зонной структуры соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  («соединение 1-2-3») линейным методом МТ-орбиталей (метод ЛМТО [4,5]) и рассчитанные на его основе функции атомного рассеяния рентгеновских лучей и структурные амплитуды этого соединения. Следует отметить, что структурные амплитуды (вернее, квадраты их модулей) могут быть определены из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей и их сравнение с соответствующими теоретически рассчитанными значениями может служить одним из способов проверки реалистичности получаемых в расчетах распределений потенциала и электронной плотности.

# 1. Зонная структура $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ в ЛМТО-приближении

Расчет энергетической зонной структуры проводился методом ЛМТО в приближении атомной сферы (ЛМТО-ПАС) [5]. Обменно-корреляционный потенциал использовался в приближении Барта-Хедина [6]. В процессе расчета учитывались релятивистские эффекты, за исключением спин-орбитального взаимодействия. В целом методика расчета аналогична описанной в работе [7].

Параметры решетки и координаты атомов в элементарной ячейке брались из работы [8] ( $a = 3.8231 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8864 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6807 \text{ \AA}$ ).

Расчитанные кривые полной и парциальных плотностей электронных состояний соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  приведены на рис. 1, 2. Полная плотность состояний на уровне Ферми составляет 65.56 сост./Рид·э.я. Парциальные плотности состояний приведены в табл. 1. Следует отметить, что, несмотря на ряд упрощений, свойственных версии ЛМТО-ПАС (например, использование перекрывающихся атомных сфер), как общая структура кривых  $N(E)$ , так и численное значение плотности состояний на уровне Ферми, полученные нами, хорошо согласуются с результатами расчетов, выполненных методом ЛППВ [9], более пригодным для структур с недостаточно плотной упаковкой [2].

Наиболее существенной особенностью зонной структуры соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ , как уже неоднократно отмечалось в литературе (см., например, [2] и приводимые там ссылки), является наличие большого числа сильно гибридизованных зон, сосредоточенных в сравнительно узком энергетическом интервале (в наших расчетах примерно 0.6 Рид). Вблизи уровня Ферми наиболее важными, с точки зрения как транспортных, так и сверхпроводящих свойств, являются гибридизованные зоны, возникающие из  $2p$ -состояний атомов кислорода и  $3d$ -состояний атомов меди. Суммарный вклад этих зон в полную плотность состояний на уровне Ферми является доминирующим; в наших расчетах, например, он превышает 90% от общего значения  $N(E_F)$  (табл. 1, рис. 1, 2). Часть зон этого комплекса связана с взаимодействиями  $pd\sigma$ -типа в цепочках Cu1-O1 и характеризуется сильной дисперсией вблизи  $E_F$ , другая часть обусловлена взаимодействием (также  $pd\sigma$ -типа) атомов Cu2-O2(O3)

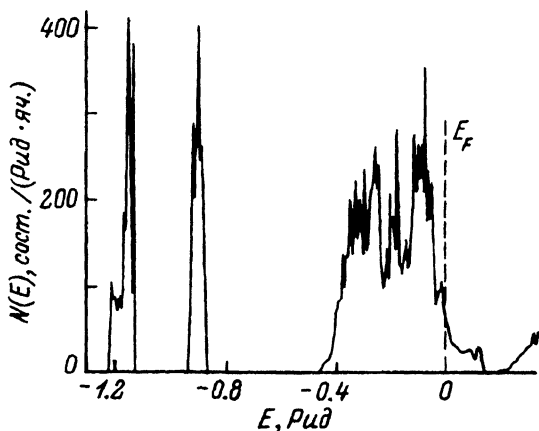


Рис. 1. Рассчитанная плотность электронных состояний соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ .

За нуль энергетической шкалы принята энергия Ферми (уровень Ферми на всех рисунках обозначен вертикальной штриховой линией).

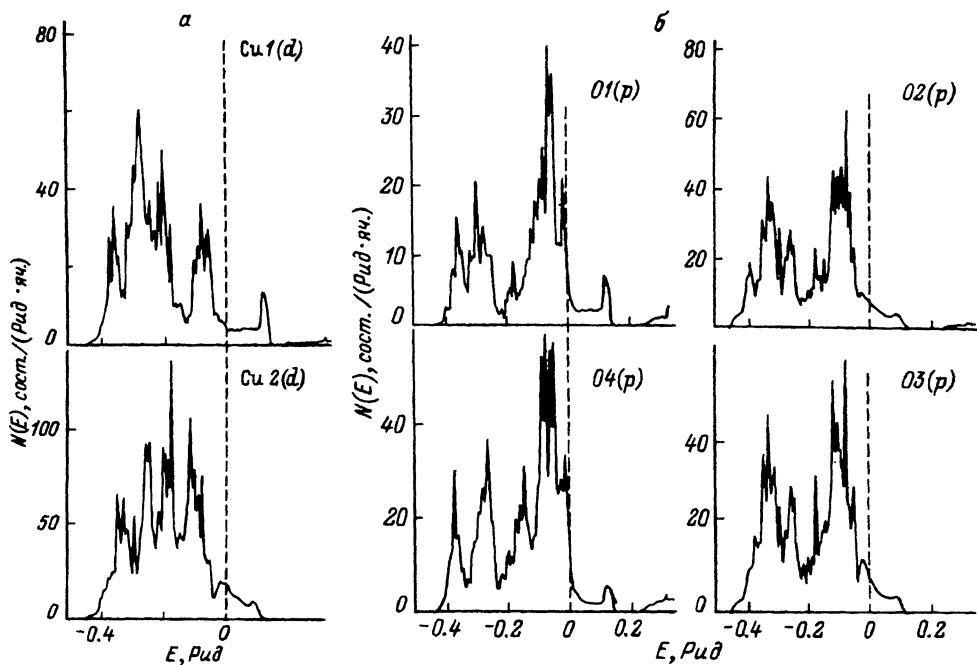


Рис. 2. Рассчитанные парциальные плотности электронных состояний соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  (приводятся лишь наиболее существенные компоненты  $N(E)$  для ионов меди и кислорода).

а — плотности  $d$ -состояний ионов Cu1 и Cu2, б — плотности  $p$ -состояний ионов O.

в медь-кислородных плоскостях структуры 1-2-3 (подробнее см. обзор [2]).

Характерной особенностью рассчитанных плотностей электронных состояний является также наличие двух низкоэнергетических пиков, локализованных относительно энергии Ферми вблизи энергий  $-1.20$  и  $-0.90$  Рид соответственно. В связи с тем что в большинстве работ, по-

Таблица 1

Рассчитанные парциальные плотности электронных состояний на уровне Ферми соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  (сост./Рид·э.я.)

	$s$	$p$	$d$
Y	0.00515	0.14378	0.19708
Ba	0.03237	0.38555	0.91785
Cu1	0.69849	0.36986	4.46101
Cu2	0.94655	1.40290	19.00511
O1	0.20621	7.03662	0.07451
O2	0.29988	7.27275	0.06885
O3	0.26539	8.51489	0.10290
O4	0.02457	12.80278	0.03690

священных расчетам ЭЗС соединения 1-2-3, низкоэнергетическая часть спектра не приводится, по-видимому, следует остановиться на этом вопросе несколько подробнее.

Пики являются достаточно узкими (порядка 0.1 Рид каждый) и возникают из 2s-состояний атомов кислорода и 5p-состояний атомов бария. Суммарный вклад s-состояний ионов O1-O4 в пик вблизи  $E \sim -1.2$  Рид составляет почти 90%; вклады p(d)-состояний Ва и Y оказываются при этом равными примерно 4 (2) и 1.7 (2.5)% соответственно. Второй пик ( $E \sim -0.9$  Рид), наоборот, почти полностью определяется вкладом p-состояний Ва ( $\sim 90\%$ ), тогда как остальные 10% приходятся почти исключительно на s-состояния ионов O1, O2, O3 (примерно по 1%) и O4 (3.5%). Большой вклад s-состояний иона O4 связан, видимо, с тем, что расстояние между ионами Ва и O4 меньше соответствующих межатомных расстояний Ва-O1 (O2, O3), что способствует более сильному перекрытию волновых функций s-электронов иона O4 и p-электронов Ва. Таким образом, оба низкоэнергетических пика характеризуются гибридизацией sp-типа и могут вносить определенный вклад в формирование ковалентной составляющей связи соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ .

## 2. Структурные амплитуды соединения 1-2-3

Хорошо известно, что периодичность кристаллической решетки позволяет представить электростатический потенциал  $V$  и электронную плотность  $\rho$  в любой точке элементарной ячейки в виде ряда Фурье по векторам обратной решетки (см., например, [10])

$$V(r) = (8\pi/\Omega) \sum_{\vec{G}} (F_{\vec{G}}/G^{-2}) \exp(i\vec{G}\vec{r}), \quad (1)$$

$$\rho(\vec{r}) = (1/\Omega) \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}), \quad (2)$$

где  $\vec{r}$  — координата произвольной точки элементарной ячейки;  $\vec{G}$  — векторы обратной решетки;  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $F_{\vec{G}}$  — структурные амплитуды, представляющие собой Фурье-образы электронной плотности.

Структурные амплитуды определяют распределение электростатического потенциала и электронной плотности в решетке. Они зависят от числа атомов в элементарной ячейке рассматриваемого кристалла, их типов и относительного расположения и в общем случае задаются соотношением

$$F_{\vec{G}} = \sum_j f_j(\vec{G}) \exp(i\vec{G}\vec{r}_j), \quad (3)$$

где  $\vec{r}_j$  — радиус-вектор атома типа  $j$  в элементарной ячейке,  $f_j$  — атомные рассеивающие факторы или функции атомного рассеяния рентгеновских лучей.

Для свободных атомов функции  $f_{ат}(G)$

$$f_{ат}(G) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho_{ат}(r) (\sin Gr/Gr) r^2 dr \quad (4)$$

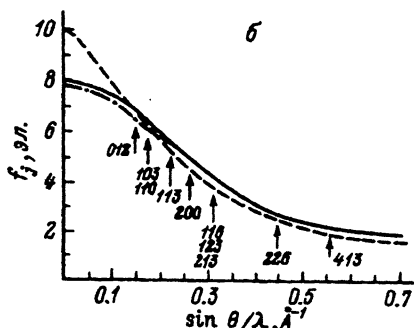
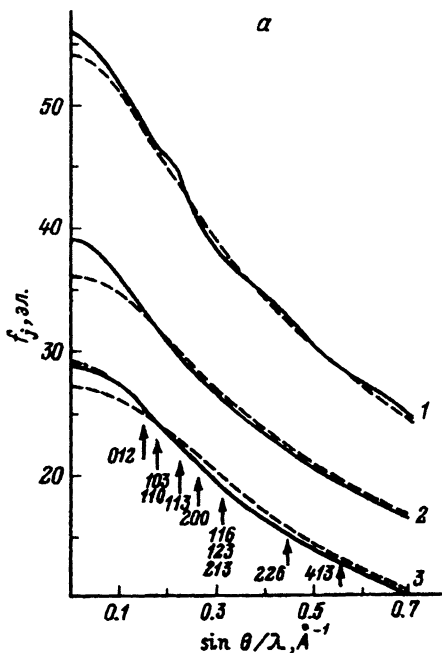


Рис. 3. Рассчитанные рассеивающие факторы компонент соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ .  
 а:  $f_j(G)$  ионов Ba, Y, Cu1 и Cu2 (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Сплошные кривые — расчет из ЛМТО-ПАС радиальных плотностей заряда, штриховые линии — рассчитанные в [11] функции  $f$  изолированных ионов  $Ba^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . Стрелками обозначены некоторые из наиболее важных рефлексов;  
 б:  $f_j(G)$  ионов кислорода. Штриховая линия — свободный ион  $O^{2-}$ .

были рассчитаны свыше 20 лет назад [11,12]. При расчетах структурных факторов для кристаллов на базе расчетов ЭЗС в ЛМТО-ПАС приближении в формуле (4) верхний предел интегрирования следует положить равным радиусу соответствующей атомной сферы и использовать в качестве  $\rho_j(r)$  радиальные плотности заряда, полученные в ходе расчетов зонной структуры. Использование самосогласованных радиальных электронных плотностей позволяет при этом учесть в первом приближении эффекты, связанные с перераспределением заряда между атомами, входящими в состав соединения.

Рассчитанные на основе кристаллических самосогласованных радиальных плотностей электронного заряда функции  $f_j(G)$  показаны на рис. 3, а, б. Там же для сравнения приведены структурные факторы свободных ионов  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $O^{2-}$  (в соответствии с принятыми в кристаллографии обозначениями; на рис. 3 по оси абсцисс откладывается не модуль вектора обратной решетки  $G$ , а величина, ему пропорциональная:  $\sin \theta/\lambda$ ,  $G = 4\pi(\sin \theta/\lambda)$ , где  $\theta$  — брэгговский угол отражения,  $\lambda$  — длина волны излучения в ангстремах).

Из рис. 3 видно, что рассеивающие факторы, полученные из расчетов зонной структуры, характеризуются наличием флуктуаций по сравнению с соответствующими плавно спадающими кривыми  $f(G)$  для свободных ионов. Формально это вызвано тем, что при расчетах на основе ЛМТО-ПАС кристаллических плотностей верхний предел интегрирова-

ния по радиальной координате (формула (4)) является конечным (радиус соответствующей атомной сферы).

В целом различия «кристаллических» и «ионных» рассеивающих факторов  $f_j(G)$  оказываются существенными, особенно в области  $\sin \theta/\lambda < 0.151/\text{Å}$ , где  $f_j(G)$  ближе к соответствующим функциям для свободных атомов. Рассеивающие факторы ионов Cu1 и Cu2 близки друг к другу практически во всем исследованном диапазоне векторов обратной решетки (различия становятся более существенными при  $\sin \theta/\lambda < 0.101/\text{Å}$ , где  $f_j(G)$  иона Cu2 несколько выше; в этой области его  $f_j(G)$  обозначены штрихпунктирной линией). То же можно сказать и относительно ионов кислорода; масштаб рисунка не позволяет проиллюстрировать различия в их рассеивающих факторах в области  $\sin \theta/\lambda > 0.251/\text{Å}$ . Для малых по величине векторов обратной решетки эти различия более ощутимы (функции  $f_j(G)$  для O2 и O3 в области  $\sin \theta/\lambda < 0.201/\text{Å}$  обозначены штрихпунктирной линией). Близость рассеивающих факторов O2 и O3 вполне естественна и является следствием

Таблица 2

Рассчитанные структурные амплитуды соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$   
( $F_1$  соответствуют кристаллической плотности заряда;  $F_2$  и  $F_3$  — суперпозиции ионных и атомных плотностей заряда соответственно)

$hkl$	$\sin \theta/\lambda$ , $1/\text{Å}$	$F_1(G)$ ,	$F_2(G)$ ,	$F_3(G)$ ,
		эл.	эл.	эл.
012	0.1545	-32.73	-32.80	-33.10
013	0.1818	168.44	169.05	170.3
103	0.1833	179.87	180.24	181.46
110	0.1835	177.48	177.53	178.81
005	0.2140	-107.51	-103.02	-104.13
014	0.2142	53.00	53.34	53.97
113	0.2240	79.75	77.07	77.37
006	0.2568	154.32	155.26	156.36
020	0.2573	208.05	207.68	210.37
200	0.2616	210.28	206.06	208.78
116	0.3156	132.28	137.04	137.70
123	0.3159	143.19	149.94	149.68
213	0.3185	135.30	142.51	141.44
026	0.3635	129.26	130.40	131.46
206	0.3665	128.70	129.80	130.84
108	0.3665	-85.03	-86.22	-86.63
220	0.3669	170.31	170.60	173.66
226	0.4478	113.85	114.60	115.41
233	0.4836	112.37	113.86	112.71
323	0.4864	116.01	117.60	117.12
413	0.5538	102.31	103.65	102.72

схожести физических состояний этих ионов (в первую очередь аналогичного кристаллического окружения).

Структурные амплитудные соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  при подходящем выборе начала координат в элементарной ячейке являются чисто действительными величинами. Выбирая в качестве начала координат узел решетки, соответствующий атому иттрия, и производя в соотношении (3) суммирование по атомам элементарной ячейки, легко получить следующее выражение для структурных амплитуд соединения 1-2-3:

$$F(\vec{G}) = f_1(G) + 2 \cos(st_2l)f_2(G) + (-1)^{h+k+l}f_3(G) + \\ + 2(-1)^{h+k} \cos(st_3l)f_3(G) + (-1)^{h+l}f_4(G) + 2(-1)^k \cos(st_5l)f_5(G) + \\ + 2(-1)^h \cos(st_6l)f_6(G) + 2(-1)^{h+k} \cos(st_7l)f_7(G), \quad (5)$$

где  $s = 2\pi/c$  ( $c$  — параметр решетки);  $h, k, l$  — индексы Миллера; параметры  $t_j$  задают координаты атомов вдоль оси  $Z$  относительно атома  $Y$  ( $t_2 = t(Ba) = 0.3157$  с,  $t_3 = t(Cu2) = 0.1444$  с,  $t_5 = t(O2) = 0.1227$  с,  $t_6 = t(O3) = 0.1211$  с и  $t_7 = t(O4) = 0.3416$  с); нижние индексы у функций  $f_j(G)$  в порядке возрастания относятся к узлам  $Y, Ba, Cu1, Cu2, O1, O2, O3$  и  $O4$  соответственно.

Расчитанные значения структурных амплитуд для ряда рефлексов приведены в табл. 2. Для сравнения там же помещены результаты, полученные нами при использовании в качестве  $f_j(G)$  рассеивающих факторов ионов  $Y^{3+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}$  и  $O^{2-}$  и изолированных атомов (индекс 1 относится к расчетам из кристаллических электронных плотностей, индексы 2 и 3 относятся к расчетам из ионных и атомных радиальных плотностей заряда  $\rho_{ион}(r)$  и  $\rho_{ат}(r)$  соответственно).

Здесь, естественно, возникает необходимость сравнения теоретически рассчитанных и соответствующих экспериментальных результатов. Структурные амплитуды рентгеновского рассеяния не могут непосредственно определяться из эксперимента. В качестве привязки к экспери-

Таблица 3

Сравнение расчетных и экспериментальных интенсивностей рассеяния. Приводятся относительные значения интенсивностей пиков  $I_{отн} = I/(I_{(110)} + I_{(103)})$  в процентах

$hkl$	$I_{отн}(\text{ЭСЗ})$	$I_{отн}(\text{ион})$	$I_{отн}(\text{атом})$	$I_{отн}^{[13]}$	$I_{отн}^{[14]}$
012	2.4	2.4	2.4	3.3	3
013	45.3	45.5	45.5	47.6	60
110+103	100.0	100.0	100.0	100.0	100
014+005	9.4	8.9	9.0	13.7	11
113	12.6	11.7	11.7	13.4	13
020+006	24.0	24.0	24.2	22.9	23
200	13.9	14.6	14.8	8.9	10
123+116	32.9	35.7	35.3	28.0	24
213	15.5	17.2	16.7	10.4	11
220+206+108	15.9	16.0	16.3	11.3	—

ментальным данным могут, однако, использоваться интенсивности рентгеновского рассеяния, пропорциональные квадратам модулей структурных амплитуд.

В табл. 3 проводится сравнение полученных на основании наших расчетов  $F_G$  интенсивностей для ряда рефлексов с соответствующими экспериментальными интенсивностями. Представленные данные показывают, что наилучшее соответствие с экспериментальными результатами имеется для расчетов на базе ЛМТО-ПАС кристаллических плотностей, хотя следует отметить, что результаты, предсказываемые всеми тремя моделями, достаточно близки друг другу. Расхождение теоретических и экспериментальных интенсивностей для некоторых рефлексов (например, (200)) частично могут быть связаны с эффектом преимущественной ориентации гранул в поликристаллах [13].

Таким образом, структурные амплитуды метода ЛМТО-ПАС достаточно хорошо согласуются с результатами рентгеновских исследований, что говорит о близости используемой в расчетах зонной структуры электронной плотности к реальной. Наряду со многими уже полученными экспериментальными и теоретическими результатами (см., например, обзор [2]) это может служить еще одним свидетельством в пользу корректности концепции Ферми-жидкости применительно к высокотемпературной сверхпроводящей системе  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ .

### Список литературы

- [1] Bednorz J.G., Muller K.A. // *Z. Phys.* 1986. V. B64. N 1. P. 189–193.
- [2] Pickett W.E. // *Rev. Mod. Phys.* 1989. V. 61. N 2. P. 433–512.
- [3] Levin K., Kim Ju H., Lu J.P., Qimiao Si // *Physica*. 1991. V. C175. N 5/6. P. 449–522.
- [4] Andersen O.K. // *Phys. Rev.* 1975. V. B12. N 12. P. 3060–3083.
- [5] Skriver H.L. *The LMTO-method*. Berlin, Springer-Verlag, 1984. 380 p.
- [6] Barth V., Hedin L. // *J. Phys.* 1972. V. C5. N 13. P. 1629–1642.
- [7] Гололобов Е.М., Дорожкин Н.Н., Новыш Б.В. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 2. С. 290–293.
- [8] Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W., Hinks D.J., Jorgensen J.D., Grace J.D., Scholler K., Segre C.U., Zhang K. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 1. P. 57–59.
- [9] Krakauer H.W., Pickett W.E., Cohen R.E. // *J. Supercond.* 1988. V. 1. N 1. P. 111–117.
- [10] Dawson B., Goodman P., Johnson A.W.S., Lynch D.F., Moodie A.F. // *Acta Cryst.* 1974. V. A30. N 2. P. 297–298.
- [11] Cromer D.T., Waber J.T. // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. N 1. P. 104–109.
- [12] Hanson H.P., Herman F., Lia J.D., Skillman S. // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. N 6. P. 1040–1045.
- [13] Blank D.H., Flokstra J., Gerritsma G.J., Klundert L.J.M., Velders G.J.M. // *Physica*. 1987. V. B145. N 2. P. 222–226.
- [14] Cava R.J., Batlogg B., van Dover R.B., Murphy P.W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika J.P., Rietman E.A., Zahurak S., Espinosa G.P. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 20. P. 1676–1678.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН Беларуси  
Минск

Поступило в Редакцию  
23 ноября 1992 г.