

УДК 538.913

©1995

РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛА ВОЗМУЩЕНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЖЕСТКОГО СДВИГА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Б.В.Новиц, Н.Н.Дорожкин, Е.М.Гололобов, В.М.Анищук

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Белоруссии, 220726, Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 15 июня 1994 г.)

Представлен метод расчета потенциала возмущения в приближении жесткого сдвига электронных плотностей МТ- или атомных сфер. В отличие от метода жесткого МТ-потенциала данный метод позволяет учесть дальнедействующие кулоновские взаимодействия (потенциал Маделунга), а также анизотропию и неоднородность кристаллического потенциала.

Как хорошо известно, приближение жесткого МТ-потенциала (Rigid Muffin-Tin Approximation (RMTA)) [1], традиционно используемое при расчетах параметра электрон-фононного взаимодействия и температуры перехода в сверхпроводящее состояние для классических сверхпроводников, оказалось непригодным применительно к высокотемпературным сверхпроводящим системам (ВТСП). В этой связи необходимо отметить, что характерное для этого метода представление потенциала возмущения через градиент обычного потенциала МТ-вида, используемого в зонных расчетах, исключает из рассмотрения внешнюю по отношению к МТ-сферам область (так как в этой области МТ-потенциал постоянен); потенциал внутрисферной области при этом аппроксимируется, как правило, лишь сферически-симметричной компонентой. Естественно, что корректность подобного рода расчетов применительно к соединениям со столь малой плотностью упаковки и низкой симметрией узлов решетки, как Y-, Bi- или Tl-содержащие ВТСП, вызывает сомнения.

В настоящей работе приводится схема расчета потенциала возмущения $\delta V(\mathbf{r})$, позволяющая в первом приближении учесть эффекты анизотропии и неоднородности кристаллического потенциала, и в частности влияние дальнедействующих кулоновских взаимодействий (потенциал Маделунга), что особенно важно для ВТСП-соединений, содержащих компоненты с большими эффективными зарядами. Предлагаемый метод основан на рассмотрении вызываемого фононами жесткого сдвига электронной плотности МТ- или атомных сфер (АС).

Периодичность решетки позволяет представить кристаллический потенциал в виде ряда Фурье по векторам обратной решетки \mathbf{G}

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{en}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ex}}(\mathbf{r})(1/\Omega) \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) = \\ = (1/\Omega) \sum_{\mathbf{G}} [V_{\text{en}}(\mathbf{G}) + V_{\text{H}}(\mathbf{G}) + V_{\text{ex}}(\mathbf{G})] \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $V(\mathbf{G})$ — фурье-компоненты потенциала, включающего в себя взаимодействие электрона с ядрами ($V_{\text{en}}(\mathbf{r})$), кулоновское электрон-электронное взаимодействие $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ (потенциал Хартри) и обменный потенциал (V_{ex}), Ω — объем элементарной ячейки.

Аппроксимируя эффективный локальный потенциал суммой потенциалов МТ-сфер или АС и используя уравнение Пуассона, легко показать, что фурье-компоненты могут быть записаны в виде (атомная система единиц)

$$V(\mathbf{G}) = -(8\pi/G^2) \sum_j Z_j \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R}_j) + (8\pi/G^2) \sum_j f_j(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R}_j) + \\ + \sum_j \phi_j^{\text{ex}}(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R}_j) = \sum_j W_j(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R}_j), \quad (2)$$

где суммирование ведется по атомам элементарной ячейки, Z_j и f_j — заряды ядер и рассеивающие факторы, а ϕ_j^{ex} — обменная составляющая формфакторов МТ-сфер или АС (в дальнейшем используется приближение Кона-Шэма для обменно-корреляционного взаимодействия).

В настоящей работе мы используем приближение АС линейного метода МТ-орбиталей (ЛМТО) [2,3]. Полученные выражения легко могут быть модифицированы для МТ-сфер. В приближении АС и учете лишь сферически-симметричной компоненты электронной плотности внутри сферы имеем

$$f_j(\mathbf{G}) = 4\pi \int_0^{R_j^{\text{AS}}} \rho_j(r') r'^2 j_0(Gr') dr', \quad (3)$$

$$\phi_j^{\text{ex}}(\mathbf{G}) = -2(3/\pi)^{1/3} 4\pi \int_0^{R_j^{\text{AS}}} \rho_j^{1/3}(r') r'^2 j_0(Gr') dr', \quad (4)$$

где j_0 — сферическая функция Бесселя, R_j^{AS} — радиус АС иона j , $r' = |\bar{r} - \bar{R}_j|$. Эффекты анизотропии внутрисферного заряда легко могут быть учтены при расчете потенциала Хартри. При этом вместо (3) в формулах (1), (2) следует использовать выражение

$$f_j(\mathbf{G}) = 4\pi \sum_{L,M} (i)^L Y_{LM}(\hat{G}) \int_0^{R_j^{\text{AS}}} \rho_{LM}^j(r') r'^2 j_L(Gr') dr', \quad (5)$$

где $\rho_{LM}^j(r')$ — угловые компоненты распределения электронной плотности внутри j -й сферы, $Y_{LM}(\hat{G})$ — сферические гармоники, суммирование ведется по квантовым числам L, M .

Приведенные соотношения позволяют рассчитать эффективный однопериодный потенциал, создаваемый распределением заряда, полученным в методе ЛМТО. Потенциал возмущения $\delta V(\mathbf{r})$, связанный с наличием фонона, может быть представлен в виде разности потенциалов возмущенной (со статическим искажением, соответствующим вложенному в решетку фонону) и исходной конфигураций кристаллической решетки.

Статическое искажение, вызванное фононом, нарушает (при $\mathbf{q} \neq 0$) исходную трансляционную симметрию кристалла, так что представление $V(\mathbf{r})$ в виде ряда Фурье по векторам \mathbf{G} должно быть заменено на аналогичное разложение по векторам обратной решетки искаженного кристалла, которые мы обозначим через \mathbf{Q} (естественно, объем элементарной ячейки должен быть при этом заменен на объем соответствующей суперячейки Ω_{sc}). Предполагая жесткое смещение внутрисферных электронных плотностей, потенциал возмущения можно аппроксимировать следующим выражением:

$$\delta V(\mathbf{r}) = V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{sc}} \sum_{\mathbf{Q}} [V_2(\mathbf{Q}) - V_1(\mathbf{Q})] \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) =$$

$$= \frac{1}{\Omega_{sc}} \sum_{\mathbf{Q}} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \sum_k W_k(\mathbf{Q}) \left[\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_k + \delta\mathbf{R}_k)) - \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_k) \right], \quad (6)$$

где суммирование по k проводится по атомам суперячейки, а поле смещений ионов определяется следующим образом:

$$\delta\mathbf{R}_k = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{2M_k\omega_\nu(\mathbf{q})} \right)^{1/2} \left[\epsilon_{\mathbf{q}\nu}(k) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_k) + \text{c.c.} \right], \quad (7)$$

где $\epsilon_{\mathbf{q}\nu}(k)$ — вектор поляризации фонона, соответствующий k -му иону с массой M_k , $\omega_\nu(\mathbf{q})$ — частота фонона.

Отличие предлагаемой методики расчета $\delta V(\mathbf{r})$ от применяемой в приближении жесткого МТ-потенциала состоит в том, что мы используем жесткий сдвиг МТ- или АС-плотностей вместо жесткого сдвига соответствующих внутрисферных потенциалов. Жесткий сдвиг внутрисферной электронной плотности приводит к анизотропии результирующего внутрисферного потенциала возмущения. Действительно, используя разложение $\delta V(\mathbf{r})$ внутри сферы по сферическим гармоникам

$$\delta V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = \sum_{L,M} \delta V_{LM}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}_k), \quad (8)$$

легко получить выражение для угловых компонент потенциала возмущения. Приравнявая правые части (8) и (6), умножая обе стороны

полученного соотношения на $Y_{LM}^*(r - R_k)$ и интегрируя по угловым переменным, получим с учетом ортонормированности сферических гармоник

$$\delta V_{LM}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) = 4\pi i^L \sum_{\mathbf{Q}} \delta V(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_k) J_L(|\mathbf{Q}||\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) Y_{LM}^*(\hat{\mathbf{Q}}), \quad (9)$$

где мы использовали разложение плоской волны $\exp(i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k))$ по сферическим гармоникам, $\delta V(\mathbf{Q}) = V_2(\mathbf{Q}) - V_1(\mathbf{Q})$. Учет несферических компонент потенциала возмущения в выражении для матричных элементов электрон-фононного взаимодействия приводит к возникновению новых каналов рассеяния электронов в дополнение к разрешенным в приближении жесткого МТ-потенциала ($\Delta l = \pm 1$).

Построение $\delta V(\mathbf{r})$ по описанной методике позволяет также учесть в случае использования МТ-сфер вклад в матричные элементы электрон-фононного взаимодействия потенциала межсферной области, что важно для систем с малой плотностью упаковки, в частности для ВТСП.

В связи с тем что потенциал возмущения обладает трансляционной симметрией решетки с замороженным фоном, при расчете матричных элементов электрон-фононного взаимодействия интегрирование должно проводиться по объему соответствующей суперячейки

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \int_{\Omega_{sc}} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (10)$$

В целях иллюстрации мы провели расчет потенциала возмущения для замороженного в решетку ВТСП-соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ оптического фонона A_g -симметрии ($\mathbf{q} = 0$, $\omega = 110 \text{ cm}^{-1}$).

Рассеивающие факторы $f_j(\mathbf{G})$ компонент соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ рассчитывались с использованием самосогласованных радикальных электронных плотностей $\rho_j(\mathbf{r})$, полученных в ходе расчетов энергетической зонной структуры методом ЛМТО [4]. Расчет потенциала электрон-ядерного взаимодействия V_{en} проводился по методу Эвальда [5]. При расчете потенциала Хартри и обменного потенциала учитывалось около 70 000 векторов обратной решетки.

На рис. 1-3 приводятся расчетные распределения полного потенциала в плоскостях Cu1-01, Cu2-02-03 и Ba-04.

Распределение потенциала в плоскости Cu1-01 (рис. 1) хорошо согласуется с известной анизотропией транспортных свойств электронов в этой плоскости; структура изолиний $V(\mathbf{r})$ свидетельствует о том, что проводимость в данной плоскости осуществляется преимущественно вдоль цепочек Cu1-01. «Мостиковая» структура $V(\mathbf{r})$ может способствовать формированию медь-кислородных ковалентных связей (расчеты энергетической зонной структуры обнаруживают связи $p\sigma$ -типа в цепочках Cu1-01). В отличие от плоскости Cu1-01 в плоскости Cu2-02-03 не наблюдается существенного отличия в распределении потенциала вдоль осей a и b ; небольшие различия в локальной структуре $V(\mathbf{r})$ вблизи O2 и O3 связаны в основном с несколько различными

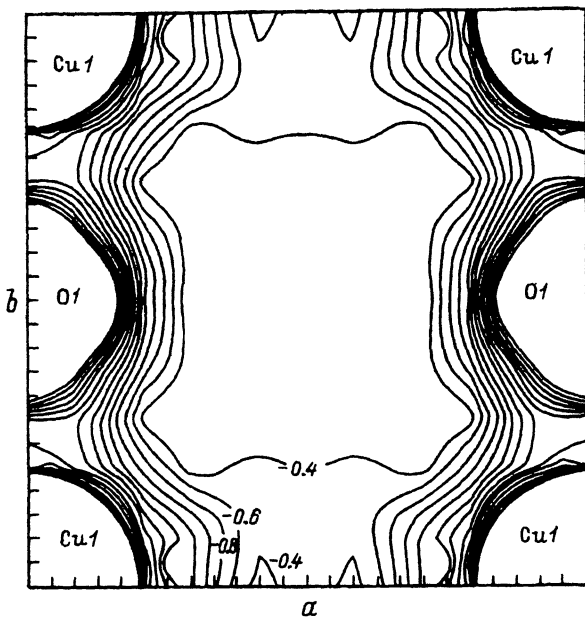


Рис. 1. Расчетное распределение потенциала в плоскости, содержащей узлы Cu1, O1.

Энергетический интервал между изолиниями потенциала составляет $0.2 R_y$. Приведены изолинии с энергией выше $-3 R_y$.

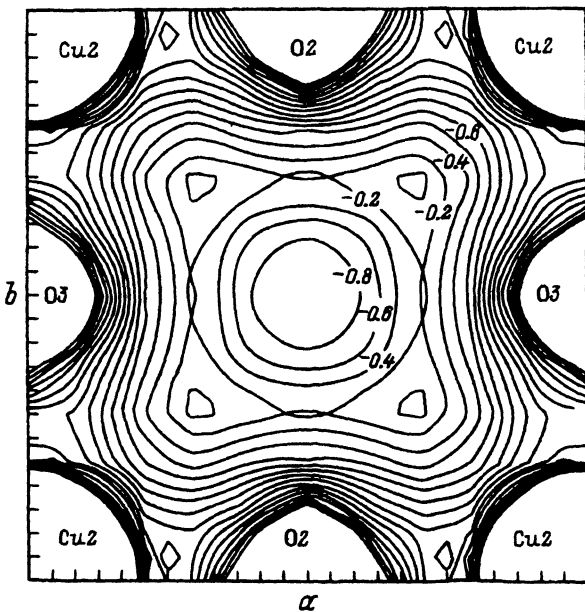


Рис. 2. Распределение потенциала в плоскости, проходящей через узлы Cu2.

Энергетический интервал и энергия обрезания идентичны использованным на рис. 1. Узлы O2 и O3 смещены относительно данной плоскости на 0.478 и 0.513 а.е. соответственно.

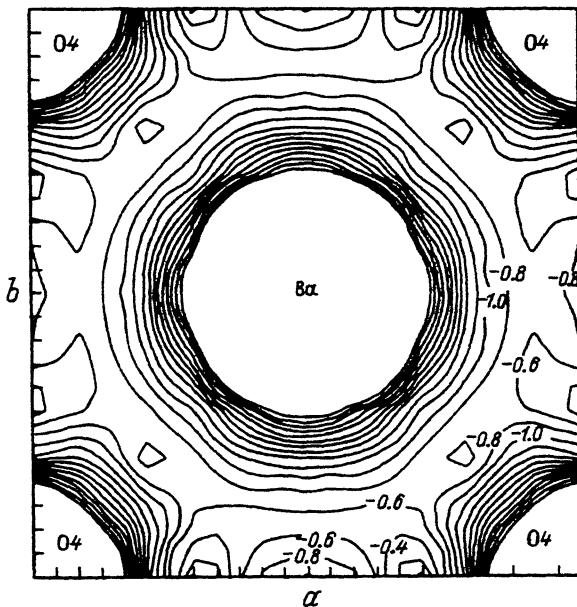


Рис. 3. Распределение потенциала в плоскости, проходящей через узлы O4. $\Delta E = 0.2$ Ry, $E_{\min} = -3$ Ry. Ион бария смещен относительно данной плоскости на 0.57 а.е.

смещениями этих атомов вдоль оси с относительно плоскости, проходящей через узлы Cu2 (0.478 и 0.513 а.е. для O2 и O3 соответственно). Практически идентичная структура изолиний $V(\mathbf{r})$ в окрестностях узлов O2 и O3 свидетельствует о незначительном влиянии орторомбического искажения элементарной ячейки (связанном с наличием цепочек Cu1-O1) на внутриионные потенциалы. Расчетное распределение потенциала в плоскости, проходящей через узлы O4 (рис. 3) характеризуется отсутствием «мостиковой» структуры, деформация изолиний $V(\mathbf{r})$ вдоль диагоналей имеет главным образом электростатический (маделунговский) характер.

Результаты расчета потенциала возмущения для оптического фонона A_g -симметрии ($\mathbf{q} = 0$, $\omega = 110 \text{ cm}^{-1}$) приводятся на рис. 4-6. Они соответствуют сдвигу иона Ba в направлении к плоскости Cu1-O1. Обращает на себя внимание сложная структура $\delta V(\mathbf{r})$, особенно в плоскости Cu1-O1. Следует отметить, что результаты наших расчетов заметно отличаются от получаемых в методе RMTA. Поскольку в рассматриваемой нами моде колебаний ионы Cu1, O1 не участвуют ($\delta \mathbf{R}(\text{Cu1}) = \delta \mathbf{R}(\text{O1}) = 0$), то метод RMTA дает $\delta V(\mathbf{r}) = 0$ в плоскости Cu1-O1 при любом разумном значении радиуса МТ-сферы иона бария (типичное значение $R_{\text{MT}}(\text{Ba})$, используемое в расчетах зонной структуры по методу ЛППВ, составляет 2.9 а.е. [6], что существенно меньше расстояния между плоскостями Cu1-O1 и Ba-O4 — примерно 4 а.е.). Что касается плоскостей Cu2-O2-O3 и Ba-O4, то здесь изолинии потенциала возмущения в RMTA-модели представляли бы собой просто набор окружностей с центрами в точках, соответствующих узлам Cu2, O2, O3 и Ba, O4.

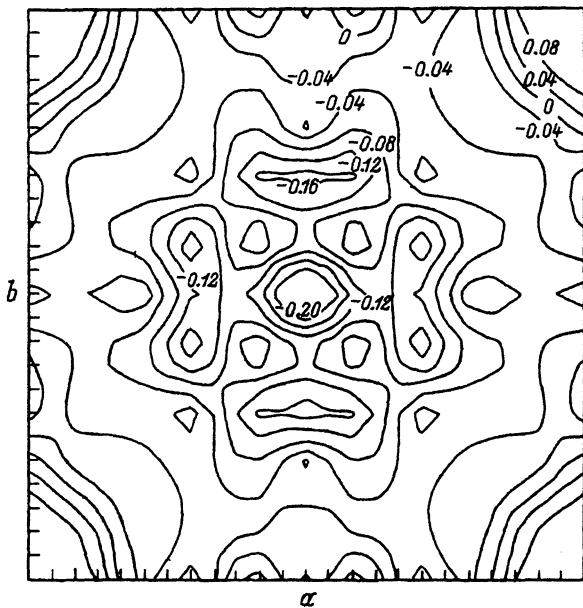


Рис. 4. Потенциал возмущения в плоскости Cu1-O1.
Интервал между изолиниями — 0.04 Ry.

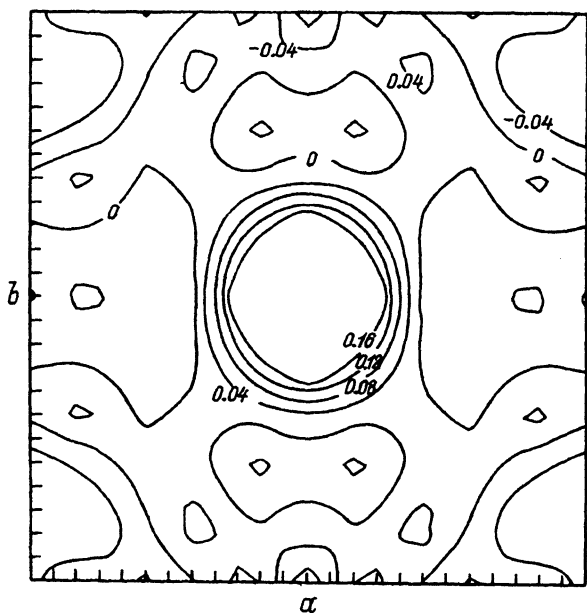


Рис. 5. Потенциал возмущения в плоскости Cu2-O2-O3, $\Delta E = 0.04$ Ry.

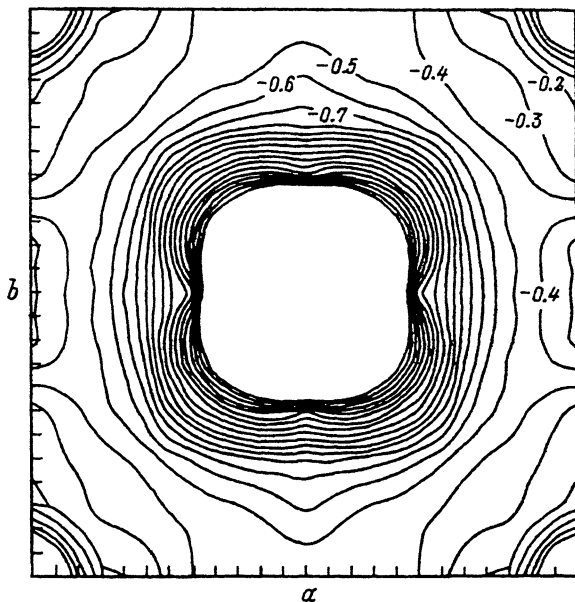


Рис. 6. Потенциал возмущения в плоскости, проходящей через узлы O4, $\Delta E = 0.1$ Ry.

Используемый нами подход не требует в отличие от метода замороженного в решетку фона (ab initio frozen phonon method) перерасчета зонной структуры для искаженной конфигурации кристаллической решетки [7]. Это существенно упрощает расчет матричных элементов электрон-фононного взаимодействия и особенно важно для ВТСП-соединений, характеризующихся сложной кристаллической структурой. Снятие ряда ограничений, накладываемых на потенциал возмущения МТ-аппроксимацией потенциала, может привести к существенным изменениям в расчетных значениях как параметра электро-фононного взаимодействия, так и температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Список литературы

- [1] Gaspari G.D., Gyorfy B.L. Phys. Rev. Lett. **28**, 13, 801 (1972).
- [2] Andersen O.K. Phys. Rev. **B12**, 12, 3060 (1975).
- [3] Skriver H.L. The LMTO method. Berlin, Heidelberg (1984). P. 281.
- [4] Гололобов Е.М., Дорожкин Н.Н., Новыш Б.В. ФТТ **35**, 9, 2371 (1993).
- [5] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М. (1978). 661 с.
- [6] Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. Phys. Rev. **B42**, 4, 2051 (1990).
- [7] Rodriguez C.O., Liechtenstein A.I., Mazin I.I., Jepsen O., Andersen O.K., Methfessel M. Phys. Rev. **B42**, 4, 2692 (1990).