

01;05

## ДИЛАТАЦИОННЫЕ ОБЪЕМЫ ТОЧЕЧНЫХ КИСЛОРОДНЫХ ДЕФЕКТОВ БАЗОВОЙ ПЛОСКОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ СТРУКТУР

© Н.Н.Дегтяренко, В.Ф.Елесин

Московский инженерно-физический институт,  
115409 Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 13 января 1995 г.  
В окончательной редакции 22 сентября 1995 г.)

Рассчитаны дилатационные объемы основных дефектов кислородной подсистемы соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  методом молекулярной динамики, основное внимание уделено знаку дилатационного объема. Подобные расчеты структуры дефектов и релаксации кристаллической решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с учетом динамической поляризуемости ионов и возможного изменения зарядового состояния ближайших к дефекту ионов проведены впервые. Показано, что дилатационный объем кислородной вакансии в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (положение O(4)) имеет положительный знак и величину порядка нескольких  $\text{\AA}^3$  (с учетом изменения зарядового состояния ближайших ионов меди). Проведено сравнение с экспериментальными данными.

### Введение

Широкий спектр соединений с ионным типом связи представляет интерес для современной радиационной физики твердого тела. К ним относятся реакторные материалы типа  $\text{UO}_2$ , а также ВТСП керамики с перовскитной структурой. Считается общепризнанным, что основные дефекты ВТСП связаны с кислородной подсистемой. В настоящее время уделяется большое внимание определению характеристик точечных дефектов ВТСП, таких как энергия образования  $E_f$  и миграции  $E_m$  дефекта. Не менее важной характеристикой является дилатационный объем дефекта, он определяет радиационное распухание и связан с другими характеристиками точечных дефектов. Его определение может дать ключ к пониманию механизма релаксации атомного окружения при образовании дефектов в этих соединениях.

Важность этой характеристики дефектов следует и из работы [1], где показано, что дилатационный объем дефектов входит в выражение для тока в кинетическом уравнении для концентрации дефектов и является одним из параметров, определяющим условия неустойчивости однородного распределения дефектов относительно неоднородных

возмущений. В связи с вышесказанным представляет интерес теоретическое определение дилатационного объема дефектов ВТСР.

Цель данной работы — рассчитать дилатационные объемы основных дефектов кислородной подсистемы соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  методом молекулярной динамики, обращая основное внимание не на знак дилатационного объема. Насколько нам известно, такие расчеты структуры дефектов и релаксации кристаллической решетки  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  с учетом динамической поляризуемости ионов и возможного изменения зарядового состояния ближайших к дефекту ионов проведены впервые.

В настоящее время существует довольно обширный спектр работ по компьютерному моделированию дефектов кристаллической решетки в различных веществах. Компьютерные расчеты и эксперимент дают следующий результат: вакансия в металлах всегда имеет отрицательный и небольшой по величине дилатационный объем, а собственные междоузлия — положительный, по порядку величины  $\sim \Omega [2^{-4}]$  ( $\Omega$  — атомный объем). В работах [5,6] методом молекулярной динамики исследовались междоузельные атомы в решетке графита с использованием трехчастичного потенциала, учитывающего слабое взаимодействие между слоями графита. Дилатационный объем оказался необычайно большим  $\sim 3-6\Omega$ , что хорошо согласуется с данными по увеличению размеров кристалла графита вдоль оси  $c$  под действием облучения [7] ( $\Delta c/c_0 = 3.4 \cdot N_i$ , где  $N_i$  — концентрация междоузлий). С помощью молекулярной динамики рассчитывались параметры основных точечных дефектов в упорядочивающихся сплавах на примере  $Nb_3Sn$  структурой  $A_{15}$  [8,9]. Такими являются вакансии, междоузлия и дефекты типа замещения — “антисайты”. Расчетные значения дилатационного объема для вакансий оказались отрицательными и небольшими по величине ( $\sim 0.1\Omega$ ), для “антисайдов” — положительными и примерно в три раза больше. Последний результат соответствует тому факту, что под облучением в  $Nb_3Sn$  образуются в основном дефекты замещения и скорость распухания этого соединения выше, чем у металлов.

Отметим также, что в работе [10] моделировался кристалл  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  для  $x = 0$  и  $0.5$ , в последнем случае структура была упорядоченной с чередованием заполненных и пустых цепочек. Из сравнения вычисленных параметров решетки для двух этих случаев получается дилатационный объем вакансии, равный  $3.6 \text{ \AA}^3$  или  $0.2\Omega$ . Однако следует отметить, что этот результат получен для упорядоченной вакансионной структуры при их достаточно высокой концентрации, а не для одиночной вакансии.

### Постановка задачи и выбор потенциала взаимодействия

В силу значительной степени ионности связи в соединении  $YBa_2Cu_3O_7$ , вызванные дефектами искажения решетки, могут иметь существенные особенности. Рассмотрим образование вакансий в подсистеме кислорода. При образовании в базовой плоскости в положении  $O(4)$  кислородной вакансии происходит удаление отрицательно заряженного иона кислорода, что эквивалентно созданию в этой области нескомпенсированного положительного заряда. В результате должно возрасти эффективное отталкивание двух положительно заряженных ионов меди, ранее разделенных ионом кислорода. Эта закономерность общеизвестна и справедлива для ближайшего окружения.

Параметры структуры структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , использованные в данной работе, а также обозначения различных типов узлов ячейки соответствуют [11]. При выборе потенциала взаимодействия атомов, составляющих моделируемое вещество, как правило, требуют, чтобы модельный кристаллит обладал набором некоторых характеристик, подобных реальному кристаллу. В качестве таких характеристик выбирают межатомное расстояние в кристалле, некоторые из упругих констант ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ), энергию образования вещества, энергетические характеристики дефектов, высокочастотную и низкочастотную диэлектрические постоянные  $\epsilon_0, \epsilon_\infty$ , а также поперечную оптическую частоту. Было предложено несколько межатомных потенциалов для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Эти потенциалы состоят из кулоновского взаимодействия между ионами и короткодействующей части, основой которой является потенциал Борна-Майера, соответствующий отталкивательному взаимодействию между оболочками. Уэлч предложил [12] потенциал, содержащий кулоновскую часть, борн-мейеровскую часть и взаимодействие Ван-Дер-Ваальса, описывающее притяжение статических диполей. Вычисленные с помощью этого потенциала решеточные параметры имеют расхождение с экспериментальными данными не более, чем на  $0.02 \text{ \AA}$ . Полученный модуль объемного сжатия  $B = 190 \text{ ГПа}$  и упругие константы  $C_{11} = 328 \text{ ГПа}$ ,  $C_{22} = 349 \text{ ГПа}$ ,  $C_{33} = 316 \text{ ГПа}$  также хорошо согласуются с экспериментом. В работе [13] методом молекулярной динамики изучались фоновые спектры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , а также устойчивость различных положений атомов кислорода при  $1300 \text{ К}$  в условиях термического расширения. Этот потенциал дает минимум потенциальной энергии при соответствующих параметрах решетки, а также разумное значение модуля объемного сжатия  $B = 109 \text{ ГПа}$ .

Наши расчеты базируются на потенциале, полученном Ботзолдом [10,14]. Этот выбор обусловлен тем, что потенциалы Ботсолда не только обеспечивают минимум потенциальной энергии кристалла и дают разумные значения упругих констант и модуля объемного сжатия, но также успешно использовался для расчета энергетических характеристик дефектов. Сравнение различных потенциалов в рамках задачи о пороговой энергии выбивания атомов кислорода проведено в [15].

Большинство ранних исследований проводилось в рамках модели жестких ионов. Это относится к большинству работ, основанных на методе молекулярной статистики, и на методе молекулярной динамики. В данной работе впервые предпринята попытка учесть динамическую поляризуемость ионов в молекулярно-динамическом методе исследования ВТСП. Ранее учет динамической поляризуемости ионов в рамках оболочечной модели Дика и Оберхаузера довольно успешно применялся в методах молекулярной статистики. Согласно оболочечной модели Дика и Оберхаузера, ион, имеющий интегральный заряд  $Z$ , представляется в виде ядра с зарядом  $Q$  и оболочки с зарядом  $Y$ . Ядро и оболочка связаны между собой упругой силой жесткостью  $k$ . Масса иона сосредоточена в ядре, оболочка считается невесомой. Заряды  $Q$  и  $Y$  не следует понимать в буквальном смысле. Это некоторые феноменологические параметры, которые в совокупности с параметрами короткодействующего потенциала, получаются из подгонки к экспериментальным значениям некоторых постоянных. Физически оболочечная модель отражает тот факт, что в реальных ионах электрическое

поле других ионов вызывает смещение центра отрицательного заряда относительно центра положительного заряда и ион становится поляризованным. Учет поляризации для определения структуры дефектов представляется важным.

## Методика вычисления дилатационного объема и основные результаты

В данной работе оценка дилатационного объема дефектов проводилась следующим образом. Для кристаллита  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  без дефекта, содержащего  $5 \times 5 \times 5$  ячеек ( $\approx 1600$  атомов), на первом этапе рассчитывались равновесные положения атомов внутренней области  $3 \times 3 \times 3$  методом молекулярной динамики при статическом положении атомов во внешних ячейках. Затем определялись равновесные размеры внешней области, соответствующие минимуму потенциальной энергии кристаллита, и процесс релаксации повторялся для новых размеров. В качестве метода минимизации потенциальной энергии кристаллита по его размерам был использован метод симплекса. После трех-четырёх итераций процесс сходился и определялись равновесные положения всех атомов и размеры кристаллита, соответствующие минимуму энергии. Аналогичные расчеты проводились для кристаллита с дефектом. Полученное при этом изменение объема счетного кристаллита, содержащего дефект, в сравнении с объемом бездефектного дает оценку искомым величины дилатационного объема.

Результаты расчетов приведены в таблице. Из приведенных значений параметров решетки кристаллита без дефекта, полученных после процесса релаксации и определения минимума потенциальной энергии, следует хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Расчет характеристик образования дефекта типа разупорядочения (переход иона кислорода из позиции  $O(4)$  в  $O(5')$ ) проводился без изменения зарядового состояния перемещаемых ионов, поскольку квазинейтральность кристаллита как целого в этом случае не нарушается. Был получен дилатационный объем, равный  $7.8 \text{ \AA}^3$ .

Для рассмотрения дефектов типа вакансий на кислородной подсистеме и межузельного атома кислорода приходилось делать априорные предположения о перераспределении зарядов между ионами.

Без учета перераспределения зарядов получен дилатационный объем кислородной вакансии, в положении  $O(4)$  положительный и равный  $+30.8 \text{ \AA}^3$ , что более чем на порядок превосходит экспериментальные данные (см. ниже). По-видимому, данный дефект нельзя рассматривать без учета необходимости сохранения электронейтральности кристаллита и соответствующего изменения зарядового состояния ионов. В соответствии с этим было введено одинаковое изменение зарядового состояния двух ближайших к образующейся кислородной вакансии  $O(4)$  ионов  $\text{Cu}(1)$  (с  $\text{Cu}^{+2}$  до  $\text{Cu}^{+1.1}$ ). Такая постановка задачи соответствует удалению из кристаллита не иона, а нейтрального атома кислорода. Вычисленное значение дилатационного объема кислородной вакансии в положении  $O(4)$  с таким перераспределением зарядов равно  $+4.5 \text{ \AA}^3$ .

Вариант	Начальные значения параметров		После нескольких итерационных процедур (минимизация-релаксация)		Релаксационный объем $\delta V [Å^3]$	
	Решетка $a, b, c, [Å]$	Потенциальная энергия $E_{pot}, eВ$	Решетка $a, b, c, [Å]$	Потенциальная энергия $E_{pot}, eВ$	расчет	эксперимент
Идеальный кристалл	3.771477 3.874269 11.69022	-7031.7	3.777840 3.876176 11.59720	-7036.26	-	-
Вакансия	3.771936 3.876880 11.61290	-7002.3	3.775980 3.875574 11.68593	-7008.7	33	2
Вакансия $O_4$ измен. z Cu	3.771936 3.876880 11.61290	-6977.1	3.76789 3.88569 11.59853	-6983.8	8.5	1.3
Перестановка $O_4-O_5$	3.771936 3.876880 11.61290	-7028.0	3.77494 3.87778 11.61063	-7035.1	12	-
Дополнительный $O_5$	3.771936 3.876880 11.61290	-7048.0	3.78445 3.87000 11.5552	-7056.9	-7	-

Обратимся теперь к анализу экспериментальных данных по увеличению параметров решетки и изменению заселенностей позиций O(4) и O(5) при облучении быстрыми нейтронами при температуре жидкого азота образцов  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  и  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.18}$  [16]. В первом образце происходило разупорядочение кислорода между позициями O(4) и O(5) в базовой плоскости, во втором этого не происходило, так как он являлся исходно разупорядоченным. На рис. 1 показан график зависимости параметра беспорядка  $r = N(\text{O}5)/(N(\text{O}4) + N(\text{O}5))$  от флюенса нейтронов, где  $N$  — заселенность соответствующей позиции. Из сравнения данных для этих двух образцов нами был оценен дилатационный объем на один дефект типа разупорядочения (переход кислорода из позиции O(4) в O(5)) на одну элементарную ячейку, который составил  $+1.3 \text{ \AA}^3$  или  $+0.1 \Omega$  ( $\Omega = 13.5 \text{ \AA}^3$ ) (рис. 2).

В работах [17,18] проводилось измерение параметров решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при изменении  $x$  термодинамическим способом, т.е. изменение параметров решетки происходило в этом случае уже за счет двух процессов: образования дефектов типа разупорядочения (переход кислорода из позиции O(4) в O(5)) и дополнительно к [17] обра-

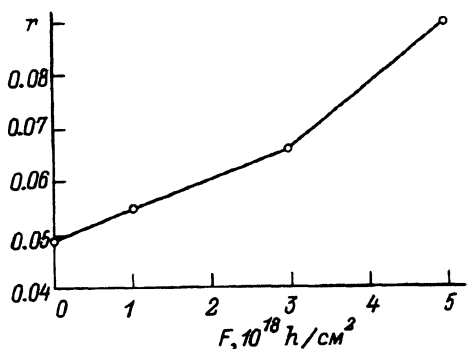


Рис. 1. График зависимости параметра беспорядка  $r$  от флюенса нейтронов  $F$  (из данных [16]).

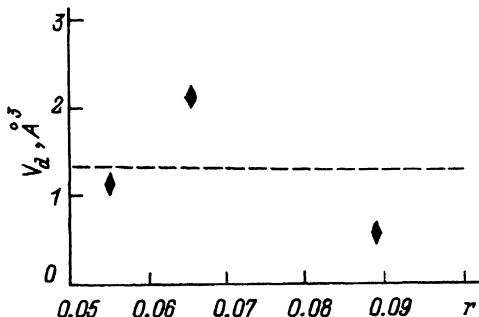
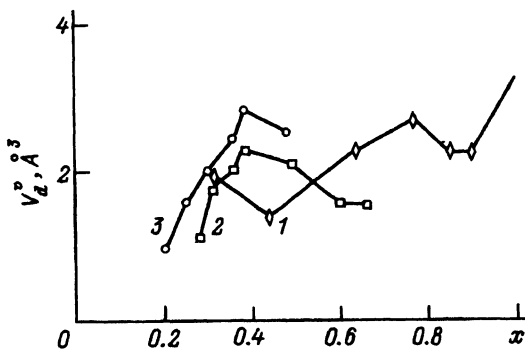


Рис. 2. График зависимости дилатационного объема  $V_d$  на один дефект типа разупорядочения (перестановка иона кислорода из O(4) в O(5)) на одну элементарную ячейку от параметра беспорядка  $r$  (обработка данных [16]).

Рис. 3. График зависимости дилатационного объема  $V_d^v$  на одну кислородную вакансию O(4) на одну элементарную ячейку от параметра дефицита кислорода  $x$ .

Обработка данных работ: 1 — [16], 2 — [17], 3 — [18].



зования структурных кислородных вакансий. В работах [17,18] приведены данные по заселенностям позиций O(4) и O(5), что позволяет выделить вклад в дилатацию структурных кислородных вакансий, используя полученное нами значение дилатации на один дефект типа разупорядочения. Оцененное значение дилатационного объема на одну кислородную вакансию составило  $+2 \text{ \AA}^3$  или  $+15 \Omega$  (рис. 3). Приведенная интерпретация результатов экспериментальных данных [16-18] дает оценку величины и знака дилатационного объема как для дефекта типа перестановки, так и для вакансии O(4), которые хорошо согласуются с результатами расчетов, представленных в данной работе (см. таблицу) как по знаку, так и по абсолютной величине.

Таким образом, дилатационный объем кислородной вакансии в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (положение O(4)) имеет положительный знак и величину порядка нескольких  $\text{ \AA}^3$  (с учетом изменения зарядового состояния ближайших ионов меди). Абсолютное значение дилатационных объемов основных дефектов в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-4}$  почти на порядок выше, чем у дефектов замещения в соединении  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  со структурой  $A_{15}$ , что, видимо, обуславливает экспериментально регистрируемую большую скорость радиационного распухания этих соединений.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта М51000 Международного научного фонда и проекта 93-02-14220 Российского фонда фундаментальных исследований РАН.

#### Список литературы

- [1] *Елесин В.Ф.* // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 6.
- [2] *Schilling W.* // J. Nuclear Materials. 1978. N 69 & 70. P. 465-489.
- [3] *Stott M.J.* // J. Nuclear Materials. 1978. N 69 & 70. P. 157-175.
- [4] *Ибрагимов Ш.Ш., Курсанов В.В., Пятилетов Ю.С.* Радиационные повреждения металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [5] *Taji Y., Yokoto T., Iwata T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1986. Vol. 55. P. 2676.
- [6] *Heggie M.J.* // J. Phys. Condence Matter. 1991. Vol. 3. P. 3065.
- [7] *Maeta H., Iwata T., Okuda S.* // J. Phys. Soc. Jap. 1975. Vol. 39. P. 1558.
- [8] *Welch D.O., Dienes G.J., Lazareth O.W.* // J. Phys. Chem. Solids. Vol. 45. N 11/12. P. 1225-1242.
- [9] *Дегтяренко Н.Н., Мельников В.Л.* Радиационные дефекты перспективных сверхпроводящих соединений. М., 1980.
- [10] *Baetzold R.C.* // Physica C. 1991. Vol. 181. P. 252-260.
- [11] *Chen X., Ding C., Wang Yu. et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. Vol. 117. P. 335.
- [12] *Valkealanti S., Welch D.O.* // Physica C. 1989. Vol. 162-164. P. 540-541.
- [13] *Chaplot S.L.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 47. N 4. P. 2149-2154.
- [14] *Baetzold R.C.* // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 35. N 7. P. 11304-11309.
- [15] *Дегтяренко Н.Н., Елесин В.Ф., Мельников В.Л.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 5. С. 95-105.
- [16] *Mirmelstein A., Podlesnyak A., Voronin V. et al.* // Phys. C. 1992. Vol. 200. P. 337-343.
- [17] *Shaked H., Jorgensen J.D., Hinks D.G. et al.* // Phys. C. 1993. Vol. 205. P. 225-239.
- [18] *Алексашин Б.А., Воронин В.И. и др.* // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып. 2: С. 678-697.