

01;05.4

Компьютерное моделирование миграции кислорода в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

© Н.В. Мосеев

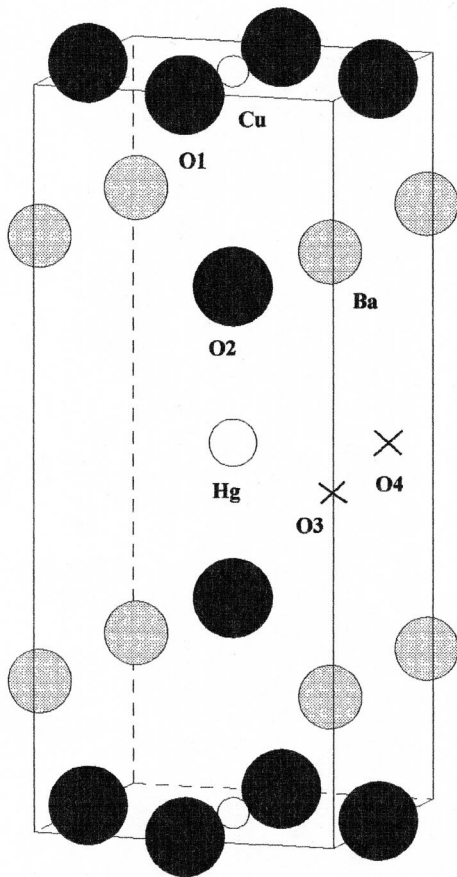
Институт физики металлов РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 29 января 1999 г.

Методом молекулярной статистики вычислены энергетические барьеры миграции ионов кислорода. Рассмотрены вакансионный и межузельный механизмы диффузии. Минимальный барьер миграции получен для вакансионного механизма.

Сверхпроводящие соединения состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2, 3$) имеют высокую температуру сверхпроводящего перехода и сравнительно простую кристаллическую структуру (пространственная группа $R4/mmm$). Поэтому они являются удобными объектами для изучения связи сверхпроводящих и структурных (дефектных) свойств. Экспериментальные исследования структуры этих соединений показали, что возникновение сверхпроводимости обусловлено образованием межузельных ионов кислорода. В дифракционных экспериментах было установлено, что межузельные ионы кислорода находятся в позициях $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ (в центре плоскости, образуемой ионами Hg) [1,2]. Кроме того, экспериментально обнаружили дефекты, состоящие из замещений ионов Hg ионами Cu и межузельных ионов кислорода в позициях $[1/2 \ 0 \ 0]$ (между ионами Hg или Cu) [1,2].

Теоретически методом компьютерного моделирования были вычислены энергетические и структурные свойства этих дефектов [3,4]. Однако диффузионные свойства кислорода изучены мало. Нам неизвестны экспериментальные исследования диффузии кислорода в этих



Структура $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

оксидах. Авторы работы [3] вычислили энергетические барьеры только для двух возможных путей миграции ионов кислорода в соединении $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Цель настоящей работы заключалась в исследовании всех возможных путей миграции ионов кислорода для определения наиболее вероятного механизма диффузии.

Мы выбрали для расчетов оксид $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Вычисления проводили по компьютерной программе MOLSTAT [5], в которой реализован метод молекулярной статистики для расчетов свойств дефектов в ионных кристаллах. Энергию миграции определяли как разность между энергиями дефекта в седловой точке и в позиции равновесия. Параметры потенциалов ион-ионного взаимодействия взяли из работы [3]. При использовании этих потенциалов корректно воспроизводилась определенная экспериментально [6] структура $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: после релаксации модельного кристаллита координаты ионов элементарной ячейки соответствовали определенным экспериментально.

Кристаллическая структура соединения $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ приведена на рисунке. Элементарная ячейка является тетрагональной и содержит две неэквивалентные позиции ионов кислорода: O1, O2. Кроме того, на рисунке показаны определенные экспериментально позиции междузельных ионов кислорода O3, O4. Сначала мы исследовали вакансионный механизм диффузии. Вычислили энергетические барьеры миграции ионов кислорода между ближайшими позициями O1–O1, O2–O2, O1–O2. Результаты расчетов приведены в первых четырех колонках таблицы. Из таблицы видно, что при вакансионном механизме диффузии минимальный энергетический барьер существует при миграции иона кислорода в плоскости Cu–O1. Далее исследовали междузельный механизм диффузии. Определили энергетические барьеры для перескоков междузельных ионов O3, O4 между ближайшими позициями. Вычисленные величины энергий миграции приведены в пятой и шестой колонках таблицы. Отметим, что минимальный барьер миграции для междузельного механизма оказался выше минимального барьера миграции для вакансионного механизма. Кроме того, изучили влияние замещения Hg на Cu на энергию миграции междузельных ионов. Для этого один ион Hg заменили ионом Cu и вблизи этого замещения вычислили барьеры миграции O3, O4. Полученные результаты приведены в двух последних колонках таблицы. Оказалось, что дефект замещения уменьшает энергию миграции междузельного иона O3 и увеличивает энергию миграции междузельного иона O4.

Анализ данных таблицы показывает, что минимальный барьер существует для миграции вакансии в плоскости Cu–O1. Таким образом, с энергетической точки зрения в оксиде $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ наиболее вероятен вакансионный механизм диффузии кислорода. Этот вывод отличается от результатов расчета миграционных свойств ионов кислорода в оксиде $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [3]. Авторы работы [3] вычислили энергетические

Энергии миграции ионов кислорода в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Путь миграции	Вакансия O1–O1	Вакансия O2–O2	Вакансия O1–O2	Вакансия O2–O1	Межузельный ион O3–O3	Межузельный ион O4–O4	O3–O3 Cu → Hg	O4–O4 Cu → Hg
E_M, eV	0.3	1.4	3.2	1.4	3.0	0.9	2.4	1.8

барьеры миграции ионов кислорода по вакансионному механизму в плоскости Cu–O и по межузельному механизму в Hg-плоскости. Минимальным оказался энергетический барьер для межузельного механизма диффузии с величиной $E_M = 0.68 \text{ eV}$. В наших расчетах миграции аналогичного межузельного иона величина барьера составила $\sim 3 \text{ eV}$. Причина такой разницы не ясна, поскольку мы использовали потенциалы ион-ионного взаимодействия из работы [3]. Однако теоретические расчеты показали, что вакансионный механизм диффузии кислорода энергетически выгоден в La_2CuO_4 [7,8], в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9,10], в $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [11] и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [12]. Возможно, это свойство является общим для всех сверхпроводящих оксидов, содержащих плоскости Cu–O.

Список литературы

- [1] Chmaissem O., Huang Q., Putlin S.N. et al. // Physica C. 1993. V. 212. P. 259–261.
- [2] Wagner J.L., Hunter B.A., Hinks D.G. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 15407–15410.
- [3] Islam M.S., Winch L.J. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10510–10515.
- [4] Zhang X., Xu S.Y., Ong C.K. // Physica C. 1996. V. 262. P. 13–20.
- [5] Gavartin J.L., Catlow C.R.A., Shluger A.L. et al. // Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng. 1992. V. 1. P. 29–38.
- [6] Aksenov V.L., Balagurov A.M., Sikolenko V.V. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 3966–3973.
- [7] Allan N.L., Mackrodt W.C. // Phil. Mag. A. 1991. V. 64. P. 1129–1132.
- [8] Мосеев Н.В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т. 7. С. 22–24.
- [9] Islam M.S. // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. P. 531–536.
- [10] Мосеев Н.В., Вараксин А.Н., Гоцицкий Б.Н. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по ВТСП. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1991. С. 51.
- [11] Мосеев Н.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 2987–2990.
- [12] Moseev N.V. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1998. V. 6. P. 1–5.