Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 580–582

Дилатационные объемы кислородных дефектов высокотемпературных сверхпроводников

Н. Н. Дегтяренко, В. Ф. Елесин

Московский государственный инженерно-физический институт (Технический университет)
Россия, 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31

Методом молекулярной динамики рассчитаны дилатационные объемы основных дефектов кислородной подсистемы соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Рассматривались дефекты типа разупорядочения кислородных атомов в базовой плоскости $YBa_2Cu_3O_7$, кислородные вакансии и междоузельные атомы. Показано, что дилатационный объем кислородной вакансии в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (положение O(4)) имеет положительный знак и величину порядка нескольких Å^3 (с учетом изменения зарядового состояния ближайших ионов меди). Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Методом молекулярної динаміки обчислено дилатаційні об'єми основних дефектів кисневої підсистеми сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Розглянуто дефекти типу розупорядкування кисневих атомів у базовій площині $YBa_2Cu_3O_7$, кисневі вакансії та міжвузлові атоми. Показано, що дилатаційний об'єм кисневої вакансії в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (позиція O(4)) має позитивний знак та величину порядку кількох Å^3 (з урахуванням зміни зарядового стану найближчих іонів міді). Проведено порівняння з експериментальними даними.

Введение

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.

Цель данной работы — рассчитать дилатационные объемы основных дефектов кислородной подсистемы соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ методом молекулярной динамики. 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.

Постановка задачи и выбор потенциала взаимодействия

При выборе потенциала взаимодействия атомов, составляющих моделируемое вещество, как правило, требуется, 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 ε_0, ε_∞, а также поперечную оптическую частоту. Для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ было предложено несколько межатомных потенциалов, состоящих из кулоновского взаимодействия между ионами и короткодействующей части, основой которой является потенциал Борна—Майера, соответствующий отталкивательному взаимодействию между оболочками [1–5].

Наши расчеты базируются на потенциале, полученном в [1,4], поскольку потенциалы такого типа не только обеспечивают минимум потенциальной энергии кристалла и дают разумные значения упругих констант и модуля объемного сжатия, но также успешно используются для расчета энергетических характеристик дефектов. Сравнение различных потенциалов в рамках задачи о пороговой энергии выбивания атомов кислорода проведено в [5].

Вычисление дилатационного объема дефектов базовой плоскости $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

В настоящей работе оценка дилатационного объема дефектов проводилась следующим образом. Для кристаллита $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ без дефекта, содержащего $5\times5\times5$ ячеек (≈ 1600 атомов), на первом этапе рассчитывались равновесные положения атомов внутренней области $3\times3\times3$ 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–четырех 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 модельного кристаллита, содержащего дефект, в сравнении с объемом бездефектного дает оценку искомой величины дилатационного объема.

Расчет характеристик дефекта типа разупорядочения (переход иона кислорода из позиции O(4) в O(5)) в $YBa_2Cu_3O_7$ проводился без изменения зарядового состояния перемещаемых ионов, поскольку квазинейтральность кристаллита как целого в этом случае не нарушается. Был получен дилатационный объем равный 7,8 Å^3.

Для вакансий в кислородной подсистеме и междоузельного атома кислорода такой подход использовать, по-видимому, нельзя, так как необходимо сохранить электронейтральность кристаллита, т.е. ввести соответствующее изменение зарядового состояния ионов. Действительно, без учета перераспределения зарядов получен дилатационный объем кислородной вакансии в положении O(4), положительный и равный +30,8 Å^3, что более чем на порядок превосходит экспериментальные данные (см. ниже). Для сохранения квазинейтральности было введено предположение, что изменятся зарядовые состояния двух ионов Cu(1) (с Cu^{+2} до $Cu^{+1,1}$), ближайших к образующейся кислородной вакансии O(4). Такая постановка задачи соответствует удалению из кристаллита не иона, а нейтрального атома кислорода. С таким перераспределением зарядов вычисленное значение дилатационного объема кислородной вакансии в положении O(4) равно +4,5 Å^3.

Для междоузельного атома кислорода (дополнительный атом в позиции O(5)) также проведены два типа расчетов: без изменения зарядовых состояний ионов и с подобным кислородной вакансии изменением зарядового состояния двух атомов меди, ближайших к введенному дополнительному атому кислорода. Дилатационный объем для первого варианта составил −7,7 Å^3, для второго близок к нулю.

Анализ известных экспериментальных данных

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 $ErBa_2Cu_3O_{6,95}$ и $ErBa_2Cu_3O_{6,18}$ [6]. В первом образце происходило разупорядочение кислорода между позициями O(4) и O(5) в базовой плоскости, во втором это не наблюдалось, так как он исходно был разупорядоченным. Из сравнения данных для этих двух образцов 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 Å^3 или +0,1 Ω (Ω — атомный объем, равный 13,5 Å^3).

В работах [7,8] проводилось измерение параметров решетки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при варьировании 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 [6], образования структурных кислородных вакансий. В [7,8] также 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 Å^3, или +0,15 Ω.

Приведенная интерпретация результатов экспериментальных данных [6–8] 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.

Таким образом, дилатационный объем кислородной вакансии в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (положение O(4)) имеет положительный знак и величину порядка нескольких Å^3 (с учетом изменения зарядового состояния ближайших ионов меди), что отличается от имеющихся данных для металлов, где, как известно, эксперимент и компьютерные расчеты дают следующее: вакансия всегда имеет отрицательный и небольшой по величине дилатационный объем, а собственные междоузлия — положительный и по порядку величины ~ Ω.

Абсолютные значения дилатационных объемов основных дефектов в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, полученные в данной работе, почти на порядок выше, чем у дефектов замещения в соединении Nb_3Sn [9,10], что, по-видимому, обусловливает экспериментально регистрируемую большую скорость радиационного распухания ВТСП соединений в сравнении с *A*15.

Работа проведена при финансовой поддержке грантом M51300 Международного научного фонда.

1. R. C. Baetzold, *Physica* **C181**, 252 (1991).
2. S. Valkealanti and D. O. Welch, *Physica* **C162**, 540 (1989).
3. S. L. Chaplot, *Phys. Rev.* **B47**, 2149 (1990).
4. R. C. Baetzold, *Phys. Rev.* **B35**, 11304 (1988).
5. Н. Н. Дегтяренко, В. Ф. Елесин, В. Л. Мельников, *ЖТФ* **65**, 95 (1995).
6. A. Mirmelstein, A. Podlesnyak, V. Voronin, S. Lebedev, B. Goshchitskii, P. Alenspach, J. Mesot, U. Staub, M. Guillaume, P. Fischer, and A. Furrer, *Physica* **C200**, 337 (1992).
7. H. Shaked, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, R. L. Hitterman, and B. Dabrowski, *Physica* **C205**, 225 (1993).
8. Б. А. Алексашин, В. И. Воронин и др., *ЖЭТФ* **95**, 678 (1989).
9. D. O. Welch, G. J. Dienes, and O. W. Lazareth, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 1225 (1984).
10. Н. Н. Дегтяренко, В. Л. Мельников, *Радиационные дефекты перспективных сверхпроводящих соединений*, Энергоатомиздат, Москва (1980).

Dilatation volumes of oxygen defects of high temperature superconductors

N. N. Degtyarenko and V. F. Elesin

By the molecular dynamics simulation method, dilatation volumes were calculated of the basis defects in the oxygen subsystem of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compound. The defects considered are oxygen atoms disordering in the base plate of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, oxygen vacancies and interstitial atoms. It is shown that the oxygen vacancy dilatation volume in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (position O(4)) has got a positive sign and the value approximately equal to some Å^3. The change of the nearest Cu ions charges takes into account the neutral condition of a crystal. The comparison is made with experimental data.