



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PROPIEDADES VIBRACIONALES Y  
TERMODINAMICAS DE OXIDOS DE  
COBRE SUPERCONDUCTORES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(FISICA)

P R E S E N T A  
VICTOR ALEJANDRO SALCIDO GONZALEZ

MEXICO, D.F.

NOVIEMBRE, 1992

Contiene dos diskettes de 5 1/4  
de doble densidad.

00382

11  
rej.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

## TABLA DE CONTENIDO

---

<b>Prefacio</b> .....	iii
<b>Resumen</b> .....	v
<b>1. Antecedentes</b> .....	1
<b>2. Definición del Problema</b> .....	7
<b>3. Propiedades Vibracionales de Sólidos Perfectos</b> .....	10
3.1 Modos Normales de Vibración de un Sólido. Fonones .....	10
3.2 Las Constantes de Fuerza .....	15
3.2.1 Cristales Moleculares .....	16
3.2.2 Cristales Iónicos .....	19
3.2.3 Cristales Covalentes .....	21
3.3 Propiedades Termodinámicas de los Sólidos .....	22
3.3.1 Energía Interna Vibracional .....	23
3.3.2 Capacidad Calorífica Vibracional .....	24
3.4 Densidades de Estados Fonónicos .....	24
<b>4. Propiedades Vibracionales de Sólidos con Defectos</b> .....	26
4.1 Vibraciones en Materiales Desordenados .....	26
4.2 Densidades de Estados en Sólidos con Defectos de Schottky .....	28
4.3 Vacancias de Oxígeno en Materiales YBCO .....	31
<b>5. Resultados</b> .....	34
5.1 Espectros Fonónicos de los Materiales YBCO y BSCCO .....	34
5.2 Efecto Jahn-Teller en Materiales YBCO, NCCO y LBSCO .....	43
5.3 Efectos de la Oxigenación en Materiales YBCO .....	46
<b>6. Conclusiones</b> .....	53
<b>7. Bibliografía</b> .....	57
<b>Apéndice A: Artículos Publicados</b> .....	61
<b>Apéndice B: Simulaciones de Fonones</b> .....	111

---

## PREFACIO

---

La conclusión de este trabajo de tesis me ha dejado con una extraña mezcla de sentimientos de liberación, satisfacción y frustración. De liberación porque finalmente, después de cuatro años, he terminado un proyecto que nos ha robado a mi y a mi familia muchísimas de nuestras tardes y noches, fines de semana y periodos vacacionales, y que, en los últimos meses, estuvo convirtiéndose en casi una obsesión que me impedía pensar en otras cosas. De satisfacción, porque tengo el sentimiento optimista de que mi participación en el proyecto de Superconductividad del Laboratorio de Física Teórica de la Facultad de Ciencias, UNAM, fue muy importante para la promoción de nuestro trabajo de investigación en aquellos momentos en que se iniciaba la explosiva popularidad de la superconductividad de alta  $T_c$ , y porque, a pesar de mis múltiples conflictos emocionales, pude encontrar en este trabajo la motivación suficiente para superar todos los obstáculos que me impidieron la obtención del grado en 1986. Y de frustración porque, a pesar de todos mis esfuerzos, considero que no he conseguido darle a este trabajo la estructura que yo deseaba, y porque una buena parte del material que me hubiera gustado incluir aquí se quedó en el tintero por múltiples razones.

No obstante, considero que en esta tesis he podido resumir mucho del trabajo que hemos realizado dentro del Laboratorio de Física Teórica sobre las propiedades vibracionales y termodinámicas de los óxidos de cobre superconductores. Los métodos y resultados que se resumen en esta tesis son producto de las investigaciones que he realizado en estrecha colaboración con el Dr. Alipio Calles, coordinador del grupo y director de esta tesis, y los doctores E. Yépez (ESFM-IPN), J.J. Castro (CINVESTAV) y A. Cabrera (FCUNAM), quienes siempre mostraron una disponibilidad enorme para la discusión y para la crítica, y además participaron de mil maneras enriqueciendo este trabajo. Por ello, ahora quiero aprovechar este espacio para manifestarles todo mi agradecimiento, esperando no haberlos defraudado y esperando haber conseguido reflejar aquí los resultados de tantas horas de discusión que juntos invertimos en todo esto.

También quiero agradecer las críticas y comentarios tan valiosos que me brindaron los miembros del jurado que revisaron esta tesis, particularmente a los doctores T. Akachi, R. Escudero y J. Heiras, del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, y F. Magaña y G. Monsivais, del Instituto de Física, UNAM.

Por otra parte, quiero agradecer también el apoyo que me brindaron los doctores R. Bolado y R. Longoria, del Instituto de Investigaciones Eléctricas, durante la última parte de la redacción de esta tesis.

También quiero agradecer la confianza y la amistad que siempre me han brindado todos mis amigos de la Facultad de Ciencias: Marily, Vivi, Rosalía, Raúl, Pepe, Sergio y Manuel, del Laboratorio de Física Atómica y Molecular, y Raúl Rechtman del Proyecto de Automatas Celulares; así como mis amigos de Cuernavaca: Telma, Carlos, Gabriela, Claudio y Ricardo.

Para concluir este prefacio, quiero manifestar aquí el amor tan inmenso que siento por dos personas: Ruth y Carlos Daniel. A ellos debo mucho del entusiasmo que me permitió terminar este trabajo. El apoyo, la confianza y la solidaridad que me ha brindado mi querida Ruth son para mí de un valor incalculable; y la eterna sonrisa de Carlos Daniel, tan oportuna y tan expresiva, siempre fue uno de mis mejores alicientes para continuar con este trabajo y para dedicar cada vez mayores esfuerzos a mi superación.

Alejandro Salcido  
Cuernavaca, Noviembre 1992.

---

## RESUMEN

---

En este trabajo de tesis se proporciona una metodología para el estudio de las propiedades vibracionales y termodinámicas de sólidos cristalinos perfectos y sólidos que contienen pequeñas concentraciones de defectos puntuales, tales como vacancias y defectos por sustitución. Los métodos desarrollados fueron aplicados para la determinación de los modos normales de vibración, las densidades de estados fonónicos, la energía interna y los calores específicos de algunos de los óxidos de cobre superconductores de alta  $T_c$ , tales como los compuestos de  $Y-Ba-Cu-O$ ,  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ ,  $Nd-Ce-Cu-O$  y  $La-Ba-Cu-O$ . En particular, para los compuestos de  $Y-Ba-Cu-O$ , aplicando los métodos que desarrollamos para el caso de materiales con defectos, estudiamos las modificaciones que sufren sus propiedades termodinámicas (energía interna y calor específico) como funciones de la oxigenación y la temperatura. A lo largo de estos estudios se desarrollaron también modelos de interacción para los átomos de los materiales considerados, y métodos para la determinación de constantes de fuerza involucradas en ellos. En algunos de los casos estudiados, los métodos de cálculo de las propiedades vibracionales fueron complementados con simulaciones gráficas de los movimientos de los átomos.

De manera adicional, los cálculos vibracionales que se realizaron para los materiales de  $Y-Ba-Cu-O$ ,  $Nd-Ce-Cu-Fe-O$  y  $La-(Ba-Sr)-Cu-O$ , así como las clasificaciones de sus estados fonónicos, fueron utilizados para determinar las posibilidades de existencia del efecto Jahn-Teller en estas estructuras.

---

## ANTECEDENTES

---

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto en 1911 por el físico holandés H. Kamerlingh Onnes durante sus estudios de la resistividad eléctrica del mercurio en función de la temperatura. Onnes encontró que la resistencia eléctrica de este material presentaba un comportamiento inesperado y extraordinario a muy bajas temperaturas. Al disminuir la temperatura del mercurio, él esperaba observar que la resistencia eléctrica también disminuyera suavemente tendiendo hacia un valor dependiente de la pureza de la muestra, pero lo que mostraron sus experimentos fue algo bastante diferente: independientemente de la pureza de la muestra, la resistencia del mercurio desaparecía rápida y repentinamente alrededor de los  $4K$ , y por abajo de esta temperatura ya no se observaba resistencia alguna. De esta manera, Onnes pudo reconocer que a temperaturas menores de los  $4K$ , el mercurio pasaba a un nuevo estado en el que sus propiedades eléctricas eran muy diferentes de las conocidas hasta entonces. Este nuevo estado se llamó *estado superconductor*.<sup>1)</sup>

Posteriores investigaciones mostraron que la superconductividad no es un fenómeno raro, ya que alrededor de la mitad de los elementos metálicos, así como muchas aleaciones de estos materiales, se vuelven superconductores a bajas temperaturas, incluso en algunos casos de aleaciones formadas con metales que no son superconductores.

Las propiedades de los materiales superconductores no son interesantes sólo desde el punto de vista científico, los superconductores ofrecen algunas ventajas sobre los conductores normales que pueden ser aprovechadas en muchas aplicaciones tecnológicas, tales como en la generación, almacenamiento y distribución de electricidad, en la industria electrónica, en la medicina, y en los transportes. Por un lado, los superconductores pueden conducir electricidad sin disipación, y por tanto, podrían utilizarse en lugar de los conductores normales para ahorrar energía; además, al no tener resistencia y no disipar energía en forma de calor cuando se hace pasar una corriente eléctrica por ellos, los superconductores podrían utilizarse en la industria electrónica para crear una nueva familia de circuitos integrados con un gran número de componentes electrónicos empaquetados herméticamente, sin tener que preocuparse por la disipación de calor que daña a los circuitos integrados actuales. Otra ventaja de los superconductores es que con ellos pueden constru-

## 1. Antecedentes

---

irse electroimanes relativamente pequeños con una gran capacidad para generar campos magnéticos intensos. Por último, los superconductores pueden utilizarse para construir un tipo de conmutadores electrónicos muy rápidos conocidos como uniones Josephson, los cuales son utilizados, entre otras cosas, para construir los llamados SQUIDS (Superconducting QUantum Interference Devices) que sirven para la detección de campos magnéticos muy débiles.

Durante mucho tiempo, sin embargo, el fenómeno de la superconductividad sólo pudo ser observado a temperaturas extraordinariamente bajas (inferiores a los 23 K, hasta 1973), y en gran medida debido a ello, el desarrollo comercial de las aplicaciones tecnológicas de los superconductores se ha dado muy lentamente. La refrigeración de un material superconductor a temperaturas cercanas al cero absoluto constituye una grave dificultad desde el punto de vista económico. El helio líquido que se utiliza para enfriar los materiales hasta temperaturas del orden de 4 K es muy caro, y las dimensiones de los equipos de enfriamiento son considerables. Los gastos de refrigeración siempre han sido mayores que el ahorro de energía que podían ofrecer los superconductores frente a los conductores ordinarios, y por ello no ha habido un gran incentivo económico que impulse la sustitución de los conductores convencionales por materiales superconductores. Por estas razones, la superconductividad es un fenómeno que durante más de setenta y cinco años se ha mantenido poco conocido fuera de los laboratorios científicos, y para usos especiales en los que los conductores normales no son adecuados.

En el caso de los sistemas de potencia, por ejemplo, sólo hasta 1983 se realizó la primera prueba de carga completa de un generador superconductor desarrollado por la compañía General Electric; las uniones Josephson fueron creadas hasta 1962, y las investigaciones de IBM, por ejemplo, orientadas hacia la aplicación de estos dispositivos para el desarrollo de computadoras más veloces fueron suspendidas, al menos en una ocasión, por la falta de progresos considerables; en el ámbito de la física de altas energías, hasta 1983 sólo se habían construido dos aceleradores de partículas, uno en Alemania y otro en los Estados Unidos de Norteamérica, y sólo hasta 1987 fue aprobada la construcción del famoso acelerador conocido como SSC (Superconducting Super Collider) en Estados Unidos; en medicina, el uso del SQUID para la detección de las señales electromagnéticas generadas por el cerebro (magnetoencefalogramas) y de los campos magnéticos generados por las corrientes eléctricas del corazón (magnetocardiogramas), así como la técnica de obtención de imágenes por resonancia magnética, son también bastante recientes; y por último, en relación a los medios de transporte, cabe mencionar que los famosos trenes MagLev (levitados magnéticamente) sólo existen actualmente en Japón y en Alemania, aunque en 1979 los alemanes abandonaron los electroimanes



## 1. Antecedentes

---

superconductores para sustituirlos por otros convencionales.

En los últimos seis años, sin embargo, la superconductividad ha cobrado una extraordinaria y explosiva popularidad no sólo dentro del ámbito de la comunidad científica mundial, sino incluso en muchos otros sectores de la sociedad y en todos los países. Todo comenzó en 1986 cuando Georg Bednorz y Alex Müller, dos investigadores de IBM en Zurich, anunciaron haber conseguido sintetizar un material cerámico que presentaba superconductividad a  $30K^{(2,3)}$ . El descubrimiento de este nuevo superconductor motivó a muchos investigadores para trabajar con materiales cerámicos similares, y en febrero de 1987, Ching-Wu (Paul) Chu, en colaboración con el grupo de M.K. Wu de la Universidad de Houston, consiguió sintetizar una cerámica superconductora con una temperatura crítica de  $92 K^{(4)}$ .

El descubrimiento de estos nuevos materiales superconductores provocó un fuerte impacto en sectores muy diferentes de la comunidad científica mundial por varias razones. Por un lado, al conseguirse temperaturas de transición que no sólo son ya de unos cuantos grados Kelvin, sino incluso superiores a la temperatura para la cual se obtiene el nitrógeno líquido, se fortaleció mucho el interés por el desarrollo de las aplicaciones tecnológicas de los superconductores pues, como se sabe, el nitrógeno líquido, a diferencia del helio y el hidrógeno, es muy barato y fácil de transportar, de tal suerte que la dificultad de los costos de refrigeración podría ahora dejar de ser un problema grave, permitiendo que los beneficios de la superconductividad pudieran llegar a sectores cada vez más amplios de la sociedad.

Así pues, la producción de materiales superconductores con temperaturas de transición cada vez más altas se convirtió rápidamente en un reto muy atractivo que motivó de inmediato numerosos estudios encaminados a la caracterización de los materiales recién descubiertos y al desarrollo de técnicas cada vez más finas para la preparación y reproducción de nuevos compuestos. Algunos investigadores, de hecho, sueñan con el descubrimiento de superconductores a temperatura ambiente, y se ha llegado a mencionar que en algunos laboratorios ya se han conseguido materiales con temperaturas críticas superiores a los  $230 K$ .

Los nuevos superconductores, sin embargo, todavía presentan muchos problemas por resolver. Aunque las temperaturas críticas de los nuevos materiales son mucho mayores que las de los superconductores antiguos, su capacidad para soportar corrientes eléctricas altas es bastante inferior y presentan serias dificultades para la generación de campos magnéticos intensos. Además, dado que los nuevos superconductores son materiales cerámicos, resulta difícil la construcción de alambres con ellos.

Por otra parte, el descubrimiento de los nuevos superconductores también

## 1. Antecedentes

---

dió lugar a un problema muy interesante para los investigadores teóricos de este fenómeno, pues el mecanismo que da lugar a la superconductividad en algunos de los nuevos sistemas parece no regirse completamente por los mismos principios físicos (formación de pares de Cooper mediante la interacción electrón-fonón) de la teoría desarrollada por Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) en 1957.<sup>5)</sup>

Una gran cantidad de trabajos, tanto teóricos como experimentales, se han realizado y se continúan realizando en todo el mundo tratando de comprender cada vez mejor el fenómeno de la superconductividad de alta temperatura crítica; sin embargo, tal como puede apreciarse en las conclusiones de muchas de las memorias de los múltiples congresos, talleres, simposia, etc. que se efectúan año con año sobre estos temas, parece que aún queda un camino muy largo por recorrer antes de conseguir una verdadera comprensión del mecanismo básico de la superconductividad de alta  $T_c$ . Esta situación, naturalmente, no sólo justifica, sino que exige la realización de un gran número de estudios en torno a la fenomenología de este nuevo fenómeno, así como en relación a todos los posibles aspectos y propiedades de los nuevos materiales, tanto en su estado normal como en su estado superconductor, que pudieran arrojar alguna luz acerca del mecanismo que da lugar a la superconductividad.

En particular, e independientemente del papel que pudiese jugar la teoría BCS en la explicación de la superconductividad de alta  $T_c$ , los estudios de las propiedades vibracionales de los nuevos materiales superconductores, tales como los estados fonónicos y sus densidades, siempre se han considerado importantes puesto que a partir de ellas se puede obtener más información acerca del comportamiento de los materiales (energías internas, calores específicos, etc.).<sup>6)</sup> De hecho, en una de las ideas originales de Bednorz y Müller, conservando el espíritu de la teoría BCS, se consideraba un mecanismo para la superconductividad de alta  $T_c$  que involucraba un acoplamiento de polarones con la red producido por la existencia de una mezcla de iones Jahn-Teller con otros que no lo son, gracias a la valencia mixta de los cobres en el superconductor de  $La - Ba - Cu - O$ .<sup>3)</sup> El papel de los fonones es básico en el efecto Jahn-Teller, de modo que si fuera cierta la idea de Bednorz y Müller acerca del mecanismo de la superconductividad de alta  $T_c$ , éstos conservarían una posición importante dentro de la nueva teoría de la superconductividad.

Los estudios de los fonones y de las densidades de estados vibracionales son de gran importancia para cualquier sistema en estado sólido. Por un lado, las vibraciones de la red contribuyen en gran medida a las propiedades termodinámicas como la energía interna y los calores específicos, de tal suerte que la determinación teórica de estas propiedades requiere del conocimiento previo de las densidades

## 1. Antecedentes

---

de estados vibracionales del sistema.<sup>7)</sup> Por otro lado, los estudios experimentales con espectroscopías Raman e infrarroja (IR) ayudan a determinar los fonones calculados a través de ajustes empíricos de constantes; y a su vez, la interpretación de los espectros Raman e IR se vale de modelos teóricos de las vibraciones. Para distinguir a los fonones activos en estos espectros es necesario hacer uso de la clasificación de los mismos con técnicas de teoría de grupos. También, para detectar a los fonones que participan en el efecto Jahn-Teller se requiere de un análisis cuidadoso de teoría de grupos.

Otra de las características sobresalientes de los nuevos materiales superconductores es la relevancia del papel que juega la oxigenación en estos compuestos.<sup>8,9)</sup> Las deficiencias de oxígeno son tan importantes en algunos superconductores cerámicos basados en óxidos de cobre, que simplemente pueden determinar el hecho de que el material sea o no superconductor. En los compuestos del tipo  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , por ejemplo, la máxima temperatura de la transición superconductora se encuentra cuando  $x \approx 0.04$ , pero en el caso de  $x = 1$  el compuesto resultante ya no es un superconductor.<sup>9)</sup> Para estos mismos materiales, además, los estudios que se han realizado sobre los efectos de la sustitución de metales de transición por  $Cu$  han proporcionado bastante información importante sobre sus propiedades superconductoras.<sup>10,11,12)</sup> Así, por ejemplo, como ahora bien se sabe, el compuesto superconductor no dopado tiene una celda unitaria ortorrómbica con dos sitios de  $Cu$  diferentes: los sitios  $Cu(1)$ , los cuales forman cadenas unidimensionales  $Cu - O$ , y los sitios  $Cu(2)$ , los cuales forman los planos bidimensionales  $CuO_2$ . Los resultados del efecto de sustitución sugirieron en primer lugar que la corriente superconductora fluía en los planos  $CuO_2$ .<sup>13)</sup> Esto se basó en el hecho de que los compuestos dopados con una estructura tetragonal, los cuales *podrían no tener* la cadena lineal, también presentaban superconductividad de alta  $T_c$ . Algunos estudios más recientes han mostrado aspectos más complicados que los que se manifestaban en las primeras sugerencias; sin embargo, con algunos otros resultados experimentales se ha venido reconociendo la importancia de los planos  $CuO_2$  para la superconductividad, considerando, de hecho, que la corriente superconductora es transportada por pares de agujeros formados en los sitios de oxígeno en los planos  $CuO_2$ .<sup>14)</sup>

De esta manera, siendo que las propiedades vibracionales de un sistema se modifican por la presencia de cualquier tipo de defectos en la red, los estudios experimentales citados en el párrafo anterior han motivado también las investigaciones teóricas acerca del comportamiento fonónico de los nuevos superconductores en función de las concentraciones de defectos; y en particular, el estudio teórico de la influencia de la oxigenación sobre las propiedades termodinámicas de los

## 1. Antecedentes

---

compuestos superconductores basados en óxidos de cobre.

En este trabajo de tesis se resume la trayectoria de las investigaciones acerca de los fonones y las propiedades vibracionales de un conjunto de cerámicos superconductores de alta  $T_c$  realizadas por el autor dentro del Laboratorio de Física Teórica de la Facultad de Ciencias de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Alipio Calles, y con la colaboración de los Drs. Enrique Yépez, Jorge J. Castro y Augusto Cabrera. Durante estas investigaciones fue desarrollada una metodología para la determinación de las densidades de estados vibracionales, parciales y totales, en los casos de sólidos cristalinos perfectos y de sólidos cristalinos con pequeñas concentraciones de defectos de Schottky. Estos métodos fueron utilizados, en particular, para el estudio de la influencia de la oxigenación sobre las propiedades vibracionales y termodinámicas de los cerámicos superconductores basados en óxidos de cobre.

En el capítulo siguiente se describen con mayor detalle las intenciones de este trabajo de tesis, así como los diferentes sistemas considerados en los estudios y las diferentes propiedades que fueron calculadas. En el capítulo 3, por una parte, se proporciona un marco de referencia teórico para los diferentes aspectos de la dinámica de redes cristalinas que son abordados en este trabajo; y por otra, se definen el modelo físico de interacción utilizado en los cálculos vibracionales, las constantes de fuerza utilizadas, y la forma en que se calculan las diferentes propiedades vibracionales y termodinámicas consideradas, tales como las densidades de estados parciales y totales, las curvas de dispersión, la energía interna y los calores específicos, entre otras. En el capítulo 4 se extienden los resultados del capítulo 3 a situaciones donde los cristales contienen distribuciones de defectos puntuales, tales como las vacancias de oxígeno en los superconductores del tipo  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , definiéndose una metodología para el estudio de esta clase de sólidos. En el capítulo 5, por su parte, se presentan los resultados de los diferentes cálculos realizados con los sistemas considerados y previamente descritos en el capítulo 2. Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones más relevantes de las investigaciones realizadas. Adicionalmente, como apéndices del trabajo, se incluyen, por un lado, copias de los artículos que fueron elaborados y publicados durante la realización de las investigaciones que dieron lugar a esta tesis, y por otro lado, los diskettes que contienen los programas de las simulaciones gráficas que se desarrollaron para la visualización de los modos normales de vibración y de los fonones de algunas de las estructuras aquí estudiadas.

---

## DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

---

A lo largo de los últimos cuatro o cinco años, durante los cuales se realizaron las investigaciones que condujeron finalmente a este trabajo de tesis, han sido varios los aspectos que hemos estudiado acerca de los nuevos materiales cerámicos superconductores. Estos estudios, en los que se refleja nuestro empeño por contribuir de alguna manera en la búsqueda de información que pudiera ser útil para el desarrollo de modelos o teorías para la superconductividad de alta temperatura crítica, fueron desarrollados principalmente sobre las vibraciones atómicas en los superconductores basados en óxidos de cobre, las posibilidades y la importancia de las deformaciones Jahn-Teller en estos materiales, y los efectos de las deficiencias de oxígeno sobre sus diferentes propiedades termodinámicas.

Nuestro trabajo en esta tesis constituye, en cierta forma, un intento de recapitulación de los resultados más importantes que obtuvimos durante nuestras investigaciones, pero más que nada representa nuestro esfuerzo por desarrollar una metodología para el estudio de la dinámica de redes cristalinas, la cual pudiera ser aplicable tanto para el caso de sólidos cristalinos perfectos como para el caso de sólidos que contienen defectos puntuales en su estructura. Para estos dos casos desarrollamos métodos para el cálculo de las densidades de estados vibracionales y de las contribuciones de las vibraciones de la red a las propiedades termodinámicas, usando algunas técnicas de Monte Carlo. Los métodos desarrollados a lo largo de este proceso fueron utilizados, en lo general, para estudiar los espectros vibracionales de algunos de los nuevos materiales superconductores de alta  $T_c$ , y en particular, para determinar las modificaciones que sufren las densidades de estados vibracionales, la energía interna y los calores específicos de los compuestos de  $Y - Ba - Cu - O$  como funciones de la concentración de vacancias de oxígeno en los planos basales  $CuO_2$ .

Considerando primero el caso de redes cristalinas perfectas, fueron desarrollados los métodos y técnicas de cálculo para los modos normales de vibración, las curvas de dispersión, las densidades parciales, totales y generalizadas de estados fonónicos, las clasificaciones de los estados fonónicos con teoría de grupos y las propiedades termodinámicas como la energía interna, el calor específico y la temperatura cinética efectiva. Los sistemas que se estudiaron en

## 2. Definición del Problema

---

esta primera parte fueron los compuestos superconductores de las siguientes familias: *YBCO* (Ytrio-Bario-Cobre-Oxígeno), *LSCO* (Lantano-Estroncio-Cobre-Oxígeno), *LBCO* (Lantano-Bario-Cobre-Oxígeno), *NCCO* (Niodimio-Cerio-Cobre-Oxígeno) y *BSCCO* (Bismuto-Estroncio-Calcio-Cobre-Oxígeno). Algunos de estos cálculos vibracionales fueron aplicados, además, para la determinación de las posibilidades e importancia del efecto Jahn-Teller en aquellas cerámicas superconductoras para las que se presumía en la literatura que este efecto jugaba un papel importante en relación al mecanismo generador de la superconductividad.

También se estudiaron vibraciones en cúmulos moleculares considerando los sistemas  $CuO_4$  y  $FeO_4$ . Estos dos cúmulos se juzgaron importantes porque constituyen subestructuras de los superconductores de niodimio,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  y  $Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-y}Fe_yO_4$ , donde presumiblemente ocurren deformaciones del tipo Jahn-Teller.

Los métodos y técnicas antes mencionados fueron extendidos, luego, para el estudio de redes cristalinas que contienen distribuciones de defectos puntuales, tales como las vacancias que dejan los átomos que consiguen escapar del material o los que se producen por sustitución en materiales dopados. En estos casos, las concentraciones de defectos que se consideraron fueron siempre suficientemente pequeñas a fin de que la estructura conservara una cierta periodicidad u orden a gran escala, permitiendo el uso de modelos de superceldas y técnicas de Monte Carlo para el cálculo de las densidades de estados. La metodología resultante fue utilizada para estudiar los efectos de las deficiencias de oxígeno sobre las propiedades vibracionales y termodinámicas de los compuestos del tipo  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Este material constituye un caso de particular interés para los estudios de la superconductividad de alta  $T_c$ , ya que en él se manifiestan de manera dramática los efectos de la oxigenación en relación a la temperatura crítica de la transición al estado superconductor, así como en relación a la transición tetragonal-ortorrómbica que experimentalmente puede observarse en su estructura. Para este compuesto fueron calculadas las densidades de estados fonónicos (parciales, totales y generalizadas) como funciones del parámetro  $x$ , el cual representa la concentración de vacancias de oxígeno en las cadenas  $Cu-O$ . Las propiedades termodinámicas de este material, tales como la energía interna y el calor específico a volumen constante, fueron calculadas como funciones de la temperatura y del parámetro  $x$ .

Los modelos de interacción entre los átomos de las estructuras que fueron estudiadas, las constantes de fuerza involucradas en estos modelos, así como los detalles de los métodos y técnicas utilizadas para calcular las propiedades antes mencionadas se discutirán en el capítulo siguiente. Los detalles de las técnicas

## 2. Definición del Problema

---

numéricas de cálculo, de teoría de grupos, de los métodos de diagonalización y de otras cuestiones más o menos ordinarias no serán proporcionados en este trabajo con el fin de no distraer la atención sobre las partes que aquí consideramos medulares; sin embargo, para compensar esto, intentaremos proporcionar todas las referencias necesarias para que el lector interesado pueda encontrar fácilmente la información que ha sido omitida. Además, en uno de los apéndices de este trabajo, se han incluido copias de todos los artículos que fueron publicados durante la realización de estas investigaciones. Estos artículos constituyen una prueba de la originalidad del presente trabajo de tesis, y hemos considerado conveniente incluirlos porque serán utilizados como material de referencia a lo largo del mismo.

Por último cabe mencionar que, durante la realización de los estudios que se resumen en esta tesis, fueron desarrollados algunos programas de simulación gráfica que permiten la visualización de las vibraciones atómicas en cúmulos y cristales para algunos de los sistemas que fueron considerados en este trabajo. La utilización de estas técnicas de simulación y visualización constituyen un elemento no sólo novedoso sino también de gran utilidad para la identificación de los diferentes modos de vibración, Raman e infrarojo, que se predicen mediante los modelos teóricos utilizados. Los programas ejecutables elaborados para estas visualizaciones se incluyen en los diskettes que aparecen a manera de apéndices en este trabajo. Los códigos de los programas no han sido incluidos, y tampoco se consideró de importancia proporcionar aquí los detalles acerca de las técnicas de simulación utilizadas.

---

## PROPIEDADES VIBRACIONALES DE SÓLIDOS PERFECTOS

---

En este capítulo se proporciona un marco teórico de referencia para los conceptos y términos utilizados a lo largo de todo este trabajo de tesis, poniendo énfasis en los aspectos fundamentales de los modelos físicos y de los métodos y técnicas de cálculo de las propiedades vibracionales y termodinámicas de los sistemas que fueron considerados.

### 1. Modos Normales de Vibración de un Sólido. Fonones

En un sólido, las fuerzas de interacción entre los átomos que lo forman, y que determinan su estabilidad y sus propiedades macroscópicas, son de diferentes tipos y muy complicadas en general. En ocasiones es posible simplificar el estudio de estos sistemas considerando interacciones de corto alcance de manera que la dinámica de cualquier átomo del sólido quede determinada por las acciones de unos cuantos de los átomos que le rodean. Sin embargo, para muchos de los sólidos de interés se encuentran fuerzas de largo alcance cuya descripción requiere de la consideración de un gran número de átomos y que no permiten una aproximación como la anterior. Además de esto, existen otras complicaciones importantes que se presentan durante los estudios de los sólidos reales: imperfecciones o defectos, términos de interacción difíciles de manipular, puntos críticos que dan lugar a cambios estructurales, etc. La lista es larga, pero afortunadamente ha sido posible desarrollar modelos relativamente sencillos con los que puede aprenderse mucho acerca de estos sistemas.

El modelo más sencillo es el de un sólido cristalino. Los átomos del sólido, en este modelo, se encuentran distribuidos espacialmente con una periodicidad perfecta, localizados de tal manera que el sólido puede ser considerado como una repetición espacial infinita de ciertas unidades estructurales idénticas. La estructura de un cristal se describe en términos de una red (retícula o malla) perfecta con un grupo de átomos atados a cada uno de sus puntos (nodos o sitios). El grupo de átomos se conoce como la *base* de la estructura cristalina; esta base se repite espacialmente para formar la estructura de la red. La red asociada a un



### 3. Sólidos Perfectos

---

sólido cristalino está definida por un conjunto de tres vectores de traslación,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , tales que el arreglo atómico se ve igual en todos los aspectos cuando se le mira desde cualesquiera dos puntos cuyos vectores de posición difieren por un vector que puede ser expresado como una combinación lineal, con coeficientes enteros, de los vectores de traslación. Los vectores de traslación definen una celda con la forma de un paralelepípedo, dentro de la cual están contenidos todos los átomos de la base de la estructura. La red, los vectores de traslación,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , y la celda que éstos definen se llaman *primitivos* si no existe una celda de volumen más pequeño que pudiera servir como bloque básico de construcción para la estructura. Para cada estructura cristalina existe un conjunto de operaciones de simetría que la transforman en sí misma. Estas operaciones incluyen a la familia de traslaciones definida por los vectores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , así como a ciertas operaciones de rotación y reflexión, conocidas como operaciones puntuales.

Los átomos de un sólido están anclados a la estructura cristalina pero no se encuentran en reposo. Cada átomo realiza movimientos oscilatorios en una pequeña región del espacio centrada en un punto de la red, el cual constituye su posición de equilibrio. Sobre cada átomo del sólido actúan fuerzas atractivas y repulsivas que se cancelan solamente cuando el átomo se encuentra en un cierto punto de la red, pero que lo obligan a reducir su desplazamiento cuando se encuentra fuera de tal posición. Cada átomo del sólido tiene, en principio, una energía de interacción con cualquier otro de los átomos restantes; sin embargo, en la práctica ocurre que esta energía se vuelve despreciablemente pequeña mas allá de una cierta distancia de separación de los átomos, de tal suerte que solamente aquellos que se encuentran suficientemente cercanos al átomo en cuestión contribuyen de manera considerable a su energía potencial. No obstante, cabe resaltar que no existe una regla general para decidir cuántos de los átomos vecinos deben considerarse para conseguir una descripción adecuada de la energía potencial de un átomo. La forma específica de la ley de fuerza interatómica y, en particular, la rapidez con que disminuye la energía de interacción con la distancia, determinan el número de los átomos vecinos que deben incluirse para tal descripción.

Veamos ahora, con cierto detalle, un poco de la dinámica de los átomos en un sólido cristalino. El cristal se supone infinito y dividido en celdas unitarias, cada una de las cuales contiene  $N_A$  átomos. Por conveniencia suponemos, además, que la celda unitaria tiene la forma de paralelepípedo rectangular con aristas de longitudes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y paralelas a los ejes coordenados  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . El origen de coordenadas se considera ubicado en el centro de una celda unitaria, la cual será denotada por la terna  $(0,0,0)$ . Cada una de las celdas restantes será identificada por un vector

### 3. Sólidos Perfectos

de la forma

$$\mathbf{N} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}$$

donde  $n_x, n_y, n_z$  son enteros y  $\mathbf{a} = a\mathbf{i}, \mathbf{b} = b\mathbf{j}, \mathbf{c} = c\mathbf{k}$ .

Para ubicar a los átomos individuales en una celda unitaria dada se requieren  $3N_A$  coordenadas adicionales, las cuales serán denotadas por el índice  $\alpha$ . Dada una celda unitaria, digamos  $\mathbf{N}$ , los desplazamientos de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio en esta celda se describirán en términos de las variables  $u_N^\alpha$ . Para simplificar la notación las masas de los átomos serán incluidas en las variables  $u_N^\alpha$  que representan a sus desplazamientos.

Ahora, considerando un modelo de interacción de dos cuerpos mediante fuerzas centrales, la energía potencial del sólido puede expresarse como una función de los desplazamientos de los átomos mediante la expansión:

$$\phi = \phi_0 + \sum_{\alpha, N} \phi_N^\alpha u_N^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta, NM} \phi_{NM}^{\alpha\beta} u_N^\alpha u_M^\beta + O(u^3). \quad (3.1)$$

donde  $\phi_0$  es la energía potencial del cristal cuando todos los átomos se encuentran en sus posiciones de equilibrio, y los coeficientes  $\phi_N^\alpha$  y  $\phi_{NM}^{\alpha\beta}$  están definidos por

$$\phi_N^\alpha = \left( \frac{\partial \phi}{\partial u_N^\alpha} \right)_{u_N^\alpha=0}$$

y

$$\phi_{NM}^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_N^\alpha \partial u_M^\beta} \right)_{u_N^\alpha=0, u_M^\beta=0}$$

Los términos  $-\phi_N^\alpha$  son las componentes de las fuerzas que actúan sobre los átomos de la celda  $\mathbf{N}$  cuando todos los desplazamientos  $u_N^\alpha$  son iguales a cero. Estos términos se anulan si suponemos que los electrones en el cristal siempre tienen tiempo para ajustarse a la configuración de mínima energía a pesar de que el cristal esté vibrando. Esta hipótesis, que se conoce como la *aproximación adiabática*, fue justificada por Born y Oppenheimer<sup>15)</sup> y permite que la energía potencial sea expresada en términos de las coordenadas de los núcleos únicamente. Los coeficientes dados por las derivadas segundas de la energía potencial,  $\phi_{NM}^{\alpha\beta}$ , proporcionan la fuerza ejercida sobre cada átomo debida a los desplazamientos de los átomos restantes del sólido. Estos coeficientes constituyen la llamada *matriz de interacción*. La simetría traslacional del sistema tiene varias implicaciones importantes acerca de la matriz de interacción, una de las cuales es que sus elementos

### 3. Sólidos Perfectos

$\phi_{NM}^{\alpha\beta}$ , dependen solamente de las posiciones relativas de las celdas involucradas, N y M, y no de sus posiciones absolutas. Esto significa que podemos escribir

$$\phi_{NM}^{\alpha\beta} = \phi_{M-N}^{\alpha\beta} = \phi_{\mathbf{P}}^{\alpha\beta}$$

donde la sustitución de los índices N y M por su diferencia  $\mathbf{P} = \mathbf{M} - \mathbf{N}$  indica que los coeficientes  $\phi_{NM}^{\alpha\beta}$  son los mismos para todas las parejas de átomos cuyas celdas tienen vectores de posición que difieren por un mismo vector  $\mathbf{P}$ . Más aun,  $\phi_{\mathbf{P}}^{\alpha\beta} = \phi_{-\mathbf{P}}^{\alpha\beta}$ .

A bajas temperaturas se pueden ignorar todos los términos que involucran potencias terceras, cuartas, etc. de los desplazamientos de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio, ya que en ese caso la separación entre dos átomos es del orden de  $1\text{Å}$ , mientras que a temperatura ambiente las vibraciones de los átomos tienen amplitudes del orden de  $0.1\text{Å}$ . En consecuencia, dentro de esta aproximación, conocida como la *aproximación armónica*, la energía potencial del cristal queda expresada como

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta, N, \mathbf{P}} \phi_{\mathbf{P}}^{\alpha\beta} u_{\mathbf{N}}^{\alpha} u_{\mathbf{N}+\mathbf{P}}^{\beta}$$

donde el término constante  $\phi_0$  ha sido eliminado porque éste sólo modifica el cero de la escala de la energía.

En este modelo de un sólido, el Hamiltoniano del sistema queda como sigue:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, N} \dot{u}_{\mathbf{N}}^{\alpha} \dot{u}_{\mathbf{N}}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta, N, \mathbf{M}} \phi_{\mathbf{M}}^{\alpha\beta} u_{\mathbf{N}}^{\alpha} u_{\mathbf{N}+\mathbf{M}}^{\beta}, \quad (3.2)$$

y las correspondientes ecuaciones de movimiento clásicas quedan como

$$\frac{d^2 u_{\mathbf{N}}^{\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\beta, \mathbf{M}} \phi_{\mathbf{M}}^{\alpha\beta} u_{\mathbf{N}+\mathbf{M}}^{\beta}.$$

Ahora observamos que, si en un modo de vibración dado encontramos que una celda del cristal está vibrando de una cierta manera, entonces es razonable esperar que todas las otras celdas se encuentren vibrando de la misma manera pero con fases diferentes. Debido a esto podemos esperar que las soluciones de la ecuación de movimiento sean de la forma

$$u_{\mathbf{N}}^{\alpha} = a_{\alpha}(\mathbf{k}) e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{N}},$$

### 3. Sólidos Perfectos

donde  $\mathbf{k}$  denota la fase relativa entre celdas. El factor  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}}$  da lugar a un movimiento ondulatorio en el cristal.

Por otra parte, para encontrar las relaciones de dispersión,  $\omega = \omega(\mathbf{k})$ , observamos que, con la solución propuesta, las ecuaciones de movimiento pueden escribirse como

$$\omega^2 a_\alpha e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} = \sum_{\beta, \mathbf{M}} (\phi_M^{\alpha\beta} a_\beta e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{M}}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}}.$$

Entonces, definiendo

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{M}} \phi_M^{\alpha\beta} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{M}}$$

obtenemos  $\omega^2 a_\alpha = \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} a_\beta$ ; y en estas condiciones vemos que para encontrar la relación de dispersión es necesario resolver la ecuación característica de una matriz de  $3N_A \times 3N_A$ :

$$\det \|\gamma_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = 0. \quad (3.3)$$

Las soluciones de la ecuación característica son  $\omega_r(\mathbf{k})$ , donde el índice  $r$  toma valores en el intervalo de 1 a  $3N_A$ .

Una vez resuelta la ecuación (3.3), el movimiento de un modo particular puede escribirse como

$$u_{\mathbf{N}}^{\alpha r}(\mathbf{k}) = a_\alpha^r(\mathbf{k}) e^{-i\omega_r(\mathbf{k})t} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}},$$

donde

$$\sum_{\alpha} a_\alpha^r a_\alpha^{*r'} = \delta_{rr'}.$$

Y el movimiento más general puede describirse como una combinación lineal de los diferentes modos vibracionales,

$$u_{\mathbf{N}}^\alpha = \sum_{\mathbf{k}, r} C_r(\mathbf{k}) a_\alpha^r(\mathbf{k}) e^{-i\omega_r(\mathbf{k})t} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}}$$

donde los coeficientes  $C_r(\mathbf{k})$  son constantes arbitrarias.

El Hamiltoniano dado por la ecuación (3.2) contiene, en la parte de la energía potencial, desplazamientos que ocurren en dos puntos diferentes del cristal y, debido a ello, la suma involucra muchos términos cruzados que acoplan a diferentes puntos en el espacio. Estos términos cruzados se pueden eliminar mediante una transformación a las coordenadas normales del sistema. En efecto, definiendo

$$Q_r(\mathbf{k}) = C_r(\mathbf{k}) e^{-i\omega_r(\mathbf{k})t}$$

### 3. Sólidos Perfectos

---

podemos escribir

$$u_N^\alpha = \sum_{k,r} Q_r(k) a_\alpha^r(k) e^{ik \cdot N}$$

de donde se sigue que

$$Q_r(k) \propto \sum_{\alpha, N} u_N^\alpha a_\alpha^{*r}(k) e^{-ik \cdot N},$$

y el Hamiltoniano del sistema queda como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,r} [|\dot{Q}_r(k)|^2 + \omega_r^2(k) |Q_r(k)|^2]. \quad (3.4)$$

Este Hamiltoniano, a diferencia de aquel de la ecuación (3.2), involucra una sumatoria sobre un argumento evaluado en un punto del espacio recíproco. En esta representación, el Hamiltoniano resulta semejante a la energía total de un conjunto de "osciladores" independientes, cada uno de los cuales está caracterizado por un valor del vector de onda  $k$  y un valor de  $r$ . Estos estados vibracionales independientes se conocen como los *modos normales* de vibración del cristal. Una vez cuantizado el Hamiltoniano de la ecuación (3.4), los estados propios de la energía del sistema cuántico reciben el nombre de *fonones*, y cada uno de ellos representa a uno de los estados vibracionales del cristal. De esta manera, la energía de cada uno de los fonones está asociada con la energía de uno de los modos normales de vibración del cristal.

### 2. Las Constantes de Fuerza

La formulación anterior de la dinámica de redes cristalinas es bastante general, pero presenta una dificultad importante en cuanto a la determinación de los coeficientes de interacción  $\phi_{NM}^{\alpha\beta}$ . Una forma de superar esta dificultad es la siguiente: Dado que los coeficientes de interacción representan acoplamientos entre parejas de átomos, se supone que estos acoplamientos son tanto más intensos cuanto más cercanos se encuentren los dos átomos involucrados. De esta manera, entonces, las interacciones entre átomos muy alejados pueden desprejarse y se consideran solamente tantas interacciones a primeros, segundos o terceros vecinos, como coeficientes puedan ser determinados a partir de los parámetros conocidos del sistema, tales como las constantes elásticas.

### 3. Sólidos Perfectos

---

La estructura general de la matriz de interacción involucra nueve coeficientes independientes para cada pareja de átomos; sin embargo, dado que esta matriz debe ser invariante bajo cualquiera de las operaciones de simetría del grupo puntual del cristal, el número de coeficientes puede reducirse drásticamente. Así, por ejemplo, en el caso de las interacciones a primeros vecinos, el número de constantes independientes que resultan suele ser dos; mientras que para el caso de interacciones a segundos vecinos es dos o tres. De esta manera, una vez que se han determinado unos cuantos de los coeficientes de interacción, mediante ajustes a datos experimentales y suponiendo que todas las constantes de fuerza restantes son cero, es posible calcular directamente todo el espectro de vibración del cristal.

Aunque este método de cálculo de los modos de vibración de un cristal es, en lo general, bastante riguroso, la restricción sobre el número de las constantes de fuerza que se incluyen al realizar los cálculos hace que frecuentemente resulte inadecuado para la determinación cuantitativa de los espectros de vibración de los sólidos, debido principalmente a la existencia de fuerzas de largo alcance. Las fuerzas interatómicas en un sólido están determinadas por las estructuras electrónicas de los átomos, y en un metal, por ejemplo, las fuerzas de largo alcance surgen de las interacciones entre los iones moduladas por los electrones de conducción.

Es claro que siempre es posible intentar un proceso de retroalimentación en el que, de una manera iterativa, se vayan realizando nuevos ajustes en los valores y el número de las constantes de fuerza utilizando la información resultante de mediciones subsecuentes de los espectros vibracionales; sin embargo, aunque este proceso se ha continuado en ocasiones con la inclusión de hasta siete conjuntos de vecinos, los resultados sólo han sido suficientemente buenos cuando las fuerzas de largo alcance han sido introducidas de alguna otra manera.

Diferentes métodos han sido propuestos para la determinación de las constantes de fuerza y para la inclusión de fuerzas de largo alcance en los potenciales de interacción para varios tipos de cristales. Algunos de estos métodos serán mencionados o abordados brevemente en lo que resta de esta sección.

#### 2.1 Cristales Moleculares

A los cristales moleculares pertenecen los sólidos cuyas redes cristalinas tienen sus sitios ocupados por moléculas iguales con los enlaces saturados ( $H_2, Cl_2, Br_2, I_2$ ) o por átomos de los gases inertes ( $Ar, Ne, Kr, Xe, Rn$ ). Una de las características importantes de los cristales moleculares es que los átomos o

### 3. Sólidos Perfectos

moléculas se mantienen unidos en el cristal por fuerzas muy débiles del tipo van der Waals, cuyo tratamiento mecánico-cuántico fue realizado por primera vez en 1930 por London y Eisenshitz<sup>16)</sup>. La procedencia de estas fuerzas puede entenderse mediante algunos razonamientos simples.

Consideremos primero la interacción entre dos átomos neutros. Para cada átomo se tiene que el momento monopolar eléctrico es cero, y las únicas fuerzas de interacción de largo alcance entre los dos átomos son las que provienen de las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, etc. El origen de estas fuerzas puede verse claramente si se consideran las interacciones entre dos átomos de hidrógeno neutros y se usa la teoría de perturbaciones para calcular las contribuciones a la energía potencial de las diferentes interacciones multipolares. Así, por ejemplo, si se considera la interacción dipolo-dipolo como una perturbación del estado base del sistema formado por dos átomos neutros de hidrógeno que no interactúan, la teoría de perturbaciones muestra que, a segundo orden, la interacción dipolo-dipolo contribuye con una energía potencial de la forma

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6}$$

donde  $A$  es una constante conocida como el coeficiente dipolo-dipolo de van der Waals. El valor de este coeficiente fue calculado por London y Eisenshitz<sup>16)</sup>, encontrando

$$A = \frac{6.47}{4\pi\epsilon_0} e^2 a_0^5.$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr y  $e$  es la carga del electrón.

Si se consideran perturbaciones de orden superior, la energía de interacción se convierte en una serie:

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^8} - \frac{C}{r^{10}} \quad (3.5)$$

donde  $B$  y  $C$  corresponden a las interacciones dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente. Estos coeficientes fueron calculados por Born y Huang<sup>17)</sup>. Una discusión detallada de estos cálculos fue proporcionada por Margenau<sup>18)</sup>.

Aunque el potencial de interacción representado por la ecuación (3.5) fue obtenido considerando átomos de hidrógeno, puede considerarse como un resultado que proporciona la forma general del potencial de interacción para otros tipos de átomos neutros, pero donde los coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , etc., dependerán de los átomos

### 3. Sólidos Perfectos

en cuestión. Esto significa, en otras palabras, que en general se supone válida una expresión para la energía potencial en términos de una expansión multipolar.

La ecuación (3.5) describe las interacciones atractivas débiles de largo alcance entre dos átomos neutros. Sin embargo, cuando estos átomos se encuentran muy cercanos uno del otro, se manifiestan fuerzas intensas de corto alcance debidas a efectos de intercambio. Estas fuerzas pueden calcularse también, pero en general se prefiere hacer uso de una ley empírica para incluir sus contribuciones en la energía potencial. La expresión más utilizada para esto es una potencia grande del inverso de la distancia,  $\phi(r) \propto r^{-m}$ , aunque también sería posible considerar una exponencial,  $\phi(r) \propto e^{-\alpha r}$ , dado que ésta, al menos para el átomo de hidrógeno, está más justificada físicamente.

La expresión más simple para la energía potencial total para un par de átomos neutros queda, entonces, en la forma siguiente:

$$\phi(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{A}{r^6} \quad (3.6)$$

si no se consideran los otros términos atractivos que describen las interacciones que involucran cuadrupolos y momentos multipolares de orden superior. Esta ley de interacción contiene, claramente, al potencial de Lennard-Jones cuando  $m = 12$ . Este potencial puede escribirse en la forma

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Este potencial depende de dos parámetros:  $\epsilon = (a/A)^{\frac{1}{6}}$  y  $\sigma = A^2/(4a)$ . El parámetro  $\sigma$  corresponde a la distancia interatómica para la cual ocurre que la energía potencial total es cero, y el parámetro  $\epsilon$  es igual al mínimo de la energía potencial para  $r_0 = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ . La distancia  $\sigma$  es igual al radio de la de la esfera de impenetrabilidad de los átomos que interaccionan, y  $r_0$  define el radio de acción de las fuerzas interatómicas. Los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  se obtienen midiendo experimentalmente, en la fase gaseosa, algunas cantidades termodinámicas como los coeficientes del virial, los coeficientes de viscosidad y los coeficientes de Joule-Thomson.

Los potenciales del tipo (3.6) son utilizados para describir las interacciones entre átomos neutros o en cristales moleculares, tales como los que resultan de la solidificación de los gases inertes. Los parámetros involucrados en tales expresiones se determinan, en general, mediante ajustes a datos experimentales, pues las cantidades como la profundidad del pozo de potencial y el espaciamiento entre los



### 3. Sólidos Perfectos

---

átomos no pueden observarse directamente. Los cristales moleculares constituyen la aplicación más directa de los métodos que describimos para la dinámica de redes cristalinas, pues permiten realizar fácilmente un número grande de cálculos para investigar la sensibilidad de los resultados frente a los cambios en los valores de los parámetros del potencial, el número de átomos vecinos incluidos en las sumatorias, las diferentes especies de un mismo grupo de cristales, y la dependencia en la temperatura. Sin embargo, cabe señalar que la aproximación armónica no es completamente adecuada para estos cristales, pues las fuerzas entre los átomos son relativamente pequeñas debido a su naturaleza; en consecuencia, es de esperarse que para ciertas temperaturas, en particular para los sólidos moleculares más ligeros, tales como el neón y el argón, los efectos anarmónicos se vuelvan importantes en relación a las propiedades térmicas.

#### 2.2 Cristales Iónicos

Un cristal iónico es un sistema formado por una red de iones positivos y negativos. Los representantes típicos de los cristales iónicos son los haluros de los metales alcalinos. Las fuerzas de interacción entre los iones de estos sólidos son grandes y, por lo mismo, las amplitudes de las vibraciones de los átomos son relativamente pequeñas aun en el caso de altas temperaturas. Por consiguiente, a diferencia de los cristales moleculares, para los cristales iónicos es bastante adecuada la aproximación armónica dentro de un intervalo grande de temperaturas. Por otra parte, los niveles de energía de los haluros alcalinos son tales que los electrones siguen casi instantáneamente el movimiento de sus núcleos; de tal suerte que la aproximación adiabática también se satisface adecuadamente para estos sólidos.

El cálculo de la energía para un cristal iónico fué realizado por primera vez por Born<sup>17)</sup> y Madelung<sup>19)</sup>, independientemente, en 1910, usando un modelo de ión rígido. Para cada uno de los iones del cristal, la energía potencial Coulombiana pudo ser expresada como una sumatoria de la forma

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \pm \left(\frac{n_i}{r_i}\right) \quad (3.7)$$

donde  $n_i$  es el número de iones que se encuentran a la distancia  $r_i$  del ión de referencia. El signo de cada término de la sumatoria es el negativo del signo resultante del producto de los signos del ión de referencia y del ión considerado para cada

### 3. Sólidos Perfectos

distancia  $r_i$ . No obstante, esta ecuación para la energía resulta poco adecuada para los cálculos de la dinámica de redes cristalinas puesto que las fuerzas Coulombianas son de muy largo alcance, y la sumatoria involucrada, por consiguiente, no converge rápidamente.

Esta dificultad, sin embargo, puede resolverse con un método propuesto por Evjen<sup>20</sup>. Para el caso del cristal de  $NaCl$ , por ejemplo, propone que la energía sea expresada en la forma

$$E = -\frac{2Ae^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

donde  $a$  es la distancia interatómica, y muestra que el coeficiente  $A$  puede obtenerse usando factores de peso. En términos generales, el método de Evjen consiste en sumar sobre celdas y no sobre iones al calcular las energías. Dado un ión, se considera a su alrededor un cubo con aristas de longitud  $na$ , donde  $n$  es un entero. Luego, entonces, a las contribuciones de los iones que quedan dentro del cubo se les asigna un peso  $W = 1$ ; mientras que a las contribuciones de los iones que quedan ubicados sobre las caras, las aristas y los vértices del cubo se les asignan los pesos  $W = \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{1}{8}$ , respectivamente. De esta manera, al ir incrementando  $n$  de uno en uno, se obtiene una serie con signos alternantes que converge rápidamente.

De acuerdo con este método, entonces, la parte atractiva de largo alcance de la fuerza interatómica puede expresarse en términos de la más pequeña de las distancias entre iones. La parte repulsiva es de muy corto alcance y puede despreciarse después de los primeros vecinos. Así pues, la energía potencial iónica puede expresarse en la forma

$$\phi(r) = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 6v(r) \quad (3.8)$$

donde  $v(r)$  es una función que representa a todas las contribuciones restantes a las energías de interacción (siendo repulsiva, la dominante) y  $A$  es un factor de estructura que se conoce como la *constante de Madelung*. Una característica importante del potencial de la ecuación (3.8) es que involucra solamente dos parámetros, los cuales pueden determinarse de manera relativamente fácil en términos de propiedades macroscópicas como la compresibilidad isotérmica del material.

Otro enfoque que ha resultado bastante exitoso es el que se basa en el modelo de la cáscara (o *shell model*) de Dick y Overhauser<sup>21</sup>. En este método no se considera el modelo de ión rígido, pero las deformaciones de los átomos y las interacciones de largo alcance resultantes se incluyen de manera fenomenológica. En el modelo se considera una celda unitaria que contiene dos iones, cada uno de

### 3. Sólidos Perfectos

---

los cuales fue modelado en términos de un carozo, C, formado por el núcleo y los electrones de los orbitales cerrados, y una cáscara exterior, S, constituida por los electrones de valencia. Las fuerzas que aquí se consideran relevantes son las de las interacciones  $C_1 - C_2$ ,  $C_1 - S_2$ ,  $C_2 - S_1$  y  $S_1 - S_2$ . Una característica de este modelo es que la interacción repulsiva se da a través de las cáscaras, y no a través de los núcleos. Esta repulsión  $S_1 - S_2$  reduce la polarización del ión negativo e incrementa la del ión positivo. Los efectos de polarización son modelados en términos de los desplazamientos entre los centros del carozo C y la cáscara S. Los detalles de este modelo involucran diferentes niveles de aproximación. En el modelo más simple se permite solamente la polarización del ión negativo; en otros casos se permite la polarización de los dos iones; y en otro modelo más complejo se permite un modo de respiro isotrópico, en el que las cáscaras presentan pulsaciones.

#### 2.3 Cristales Covalentes

Los cristales covalentes son aquellos sólidos cuya estructura cristalina se forma gracias a enlaces covalentes. Algunos sólidos de este tipo son el diamante, el silicio, el germanio, etc. El enlace covalente tiene el mismo origen que el enlace en la moléculas homopolares ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $I_2$ , ...) y se debe a la interacción de intercambio de electrones entre los átomos.

El estudio cuantitativo de los enlaces covalentes es muy complejo debido a que en las interacciones de los átomos el movimiento de los electrones sufre variaciones radicales, en comparación con su movimiento en los átomos aislados, que no pueden describirse en términos de imágenes clásicas. Para comprender los aspectos básicos del enlace covalente consideremos el mecanismo de formación de la molécula de hidrógeno.

Un átomo de hidrógeno aislado tiene un electrón  $1s^1$  en su capa exterior, de manera que le falta un electrón para tener la capa totalmente llena. Al acercar dos átomos de hidrógeno puede ocurrir que sus capas electrónicas se superpongan y que el electrón del primer átomo pase al segundo y el del segundo, al primero. La superposición puede ocurrir sin que los electrones pasen a niveles de energía más altos, porque las capas electrónicas no se encuentran totalmente llenas y el principio de exclusión de Pauli no prohíbe esta superposición. De esta manera, si la energía de este sistema resulta menor que la de los dos átomos aislados, se forma la molécula  $H_2$ . Los electrones que formaban parte de los átomos separados ahora se encuentran compartidos entre los dos núcleos de los átomos originales.

### 3. Sólidos Perfectos

---

La descripción cuántica del comportamiento de los electrones compartidos se realiza en términos de la llamada función de onda molecular  $\psi$ , la cual sólo depende de las coordenadas de los dos electrones:

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Esta función de onda no puede obtenerse directamente de la solución de la ecuación de Schrödinger, por lo que generalmente se utilizan algunos métodos de aproximación donde se supone que la función de onda molecular puede expresarse como una combinación lineal de los orbitales atómicos de los átomos aislados:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

donde  $\psi_1$  y  $\psi_2$  son las funciones de onda de los átomos no perturbados, y  $C_1$  y  $C_2$  son coeficientes constantes que definen la contribución de cada orbital atómico en la función de onda molecular. Estos coeficientes se determinan mediante un proceso de minimización de la energía del sistema.

### 3. Propiedades Termodinámicas de los Sólidos

Las propiedades termodinámicas de los sólidos, tales como la energía interna y la capacidad calorífica, son funciones de la temperatura, pues para diferentes temperaturas los electrones ocupan diferentes estados y los modos normales de vibración tienen diferentes energías. De hecho, si el sólido está en equilibrio con un baño térmico a la temperatura  $T$ , entonces, de acuerdo con la mecánica estadística, la probabilidad de que el sólido se encuentre en un estado con energía  $\epsilon$  es proporcional a  $e^{-\epsilon/(k_B T)}$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Así pues, a mayores temperaturas el sólido tiene mayores probabilidades de ocupar estados con energías más altas.

La energía  $\epsilon$  incluye las contribuciones de las interacciones entre todas las partículas del sólido, y debido a ello es difícil calcularla en general. Sin embargo, en muchas ocasiones, la energía total puede ser aproximada adecuadamente como una suma de contribuciones independientes, una de cada uno de los modos normales de vibración del cristal y una de cada uno de los posibles estados electrónicos. De esta manera, entonces, es posible considerar a los diferentes estados (vibracionales y electrónicos) como sistemas independientes en contacto con el baño térmico a la temperatura  $T$ . En esta sección usaremos este enfoque para determinar las

### 3. Sólidos Perfectos

contribuciones de las vibraciones de la red a la energía interna y al calor específico de un sólido cristalino.

#### 3.1 Energía Interna Vibracional

La energía de un modo normal de vibración del cristal con frecuencia  $\omega$  y  $n$  fonones excitados está dada por

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (3.9)$$

Cada uno de los  $n$  fonones excitados tiene una energía  $\hbar\omega$  y el término  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  es la energía del punto cero. Entonces, la probabilidad de que, a la temperatura  $T$ , se encuentren excitados  $n$  fonones con energía  $\hbar\omega$  está dada por

$$P_n = C e^{-\epsilon_n/k_B T} \quad (3.10)$$

donde  $C$  es una constante de normalización. En equilibrio térmico, la energía promedio  $\langle \epsilon \rangle$  de un modo dado se encuentra sumando las energías  $\epsilon_n$ , pesadas por la probabilidad de su ocurrencia:

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_n \epsilon_n P_n \quad (3.11)$$

Esta energía puede calcularse fácilmente, obteniéndose

$$\langle \epsilon \rangle = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (3.12)$$

donde

$$N(\omega, T) \equiv \langle n \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (3.13)$$

es el número promedio de fonones con energía  $\hbar\omega$  y que están excitados a la temperatura  $T$ .

Ahora, para calcular la parte de la energía interna del sólido debida a las vibraciones de la red, tenemos que hacer uso de las relaciones de dispersión  $\omega_r(\mathbf{k})$  que resultan de la solución de la matriz dinámica del cristal. De esta manera, la energía vibracional total para un sólido cristalino a la temperatura  $T$  se obtiene sumando la ecuación (3.12) sobre todos los modos normales de vibración. Esto es,

$$E(T) = \sum_{r,\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega_r(\mathbf{k})}{e^{\hbar\omega_r(\mathbf{k})/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \sum_{r,\mathbf{k}} \hbar\omega_r(\mathbf{k}) \quad (3.14)$$

### 3. Sólidos Perfectos

#### 3.2 Capacidad Calorífica Vibracional

La contribución fonónica a la capacidad calorífica a volumen constante de un sólido está dada por la derivada de la energía interna vibracional respecto a la temperatura:

$$C_v(T) = \left( \frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_v$$

Entonces, calculando la derivada de la ecuación (3.14) respecto a la temperatura, obtenemos

$$C_v(T) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{r,\mathbf{k}} \frac{(h\omega_r(\mathbf{k}))^2 e^{h\omega_r(\mathbf{k})/k_B T}}{[e^{h\omega_r(\mathbf{k})/k_B T} - 1]^2} \quad (3.15)$$

La capacidad calorífica a presión constante,  $C_p$ , está relacionada con la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_v$ , a través del siguiente resultado termodinámico:

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} \quad (3.16)$$

donde  $V$  es el volumen del sólido,  $\alpha$  es su coeficiente de dilatación isobárica, y  $\kappa$  es la compresibilidad isotérmica.

En la práctica resulta más fácil medir  $C_p$  que  $C_v$  debido a que no es fácil mantener constante el volumen de un sólido mientras se incrementa su temperatura. Sin embargo, desde el punto de vista teórico resulta mucho más fácil calcular  $C_v$  que  $C_p$  debido a que las frecuencias de los modos normales de vibración dependen de las distancias interatómicas, y a volumen constante, entonces, sólo cambiarán con la temperatura los números de fonones excitados pero no las frecuencias. Así pues, la relación (3.16) sirve para la comparación de los resultados experimentales con los resultados teóricos.

#### 4. Densidades de Estados Fonónicos

Varias propiedades macroscópicas de los sólidos, tales como la energía interna y el calor específico, se calculan teóricamente en términos de sumatorias de ciertas funciones de las frecuencias de los modos normales de vibración. Esto es,

$$A = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},r} F(\omega_r(\mathbf{k})) = \sum_r \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\omega_r(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (3.17)$$

### 3. Sólidos Perfectos

---

Expresiones como ésta, pueden reducirse convenientemente a integrales sobre las frecuencias mediante la introducción de una *densidad de modos normales* por unidad de volumen,  $g(\omega)$ , definida de tal manera que  $g(\omega)d\omega$  representa el número total de modos con frecuencias entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , dividido por el volumen total del cristal. Esta función  $g(\omega)$ , conocida también como la *densidad total de estados fonónicos* del cristal, juega el papel de un factor de peso para cada frecuencia  $\omega$ , de tal suerte que la propiedad  $A$ , dada por la ecuación (3.17), puede expresarse ahora en la forma

$$A = \int F(\omega)g(\omega)d\omega \quad (3.18)$$

De la comparación de las dos ecuaciones anteriores es claro que la densidad de estados,  $g(\omega)$ , se puede representar como sigue

$$g(\omega) = \sum_r \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta(\omega - \omega_r(\mathbf{k}))d\mathbf{k} \quad (3.19)$$

En términos de la densidad de estados,  $g(\omega)$ , las contribuciones de las vibraciones del cristal a las propiedades termodinámicas como la energía interna,  $E$ , y la capacidad calorífica,  $C_v$ , quedan expresadas de la manera siguiente:

$$E(T) = \int h\omega N(\omega, T)g(\omega)d\omega \quad (3.20)$$

y

$$C_v(T) = \int h\omega \left( \frac{\partial N(\omega, T)}{\partial T} \right) g(\omega)d\omega \quad (3.21)$$

donde cada una de las integrales se realiza sobre todo el espectro de las frecuencias. En la ecuación (3.20) para la energía interna vibracional ha sido omitida la parte de la energía del punto cero, pues ésta no es relevante desde el punto de vista termodinámico.

Estas expresiones para  $E(T)$  y  $C_v(T)$  son válidas no sólo para los sólidos cristalinos, sino también para sólidos amorfos y cristales con defectos.

En la práctica, la densidad de estados  $g(\omega)$  se calcula mediante el uso de técnicas de Monte Carlo. Usando las relaciones de dispersión se calcula un número grande de frecuencias de los modos normales de vibración, con los vectores de onda seleccionados al azar dentro de la primera zona de Brillouin; luego, el intervalo completo de las frecuencias posibles se divide en subintervalos de ancho  $\Delta\omega$  y se construye un histograma indicando el número de modos que se obtienen en cada subintervalo. Si  $\Delta\omega$  es pequeño y el número de frecuencias obtenido es grande, el histograma es una buena aproximación para la densidad de estados.

En el capítulo anterior consideramos el modelo más simple de los sólidos, pensando en estos como estructuras periódicas perfectamente ordenadas. Los sólidos reales, sin embargo, pueden presentar diferentes tipos y grados de desviaciones respecto a tales estructuras perfectas, e incluso podemos encontrar sólidos, tales como los materiales amorfos, en los que ya no existe un orden estructural a gran escala. Cuando las desviaciones respecto a la estructura perfecta son tales que no implican la desaparición de la periodicidad u orden a gran escala en el cristal se llaman *defectos o imperfecciones del primer tipo*. Entre estos se encuentran las vibraciones térmicas de los átomos del cristal, las cuales representan perturbaciones de la estructura periódica perfecta cuyos promedios temporales se anulan. También son imperfecciones del primer tipo los defectos estructurales como las vacancias y los intersticios, las dislocaciones, y los defectos planares, todos los cuales corresponden a cristales estequiométricos sin impurezas. Las *imperfecciones del segundo tipo*, por el contrario, se refieren a materiales desordenados en los que se ha perdido completamente la periodicidad estructural a gran escala.<sup>22)</sup>

Aquí estamos interesados solamente en estructuras cristalinas con defectos de Schottky; es decir, cristales en los que se encuentran vacíos algunos de los sitios regulares de la red. Para estos sistemas supondremos que las vacancias se encuentran distribuidas al azar en todo el volumen del cristal y que la concentración de estas es suficientemente pequeña de modo que el cristal aún presenta cierta periodicidad a gran escala. Para estos sistemas, nos interesa desarrollar una metodología para el estudio de la dinámica de las vibraciones atómicas y para el cálculo de las contribuciones vibracionales a las propiedades termodinámicas como funciones de la temperatura y de la concentración de vacancias.

### **1. Vibraciones en Materiales Desordenados**

Aunque los materiales en los que estamos interesados no poseen un grado de desorden estructural suficiente para ser considerados como sólidos amorfos, comenzaremos discutiendo las diferencias entre los tratamientos de la dinámica



#### 4. Sólidos con Defectos

---

de las vibraciones en estos materiales que no presentan un orden estructural a gran escala y los cristales perfectos que sí lo tienen. La razón de esto es que los sólidos en los que estamos interesados comparten algunas de las características de estas dos situaciones extremas; así, por ejemplo, si, como hemos supuesto, el material contiene una pequeña concentración de vacancias distribuidas al azar en todo su volumen, su periodicidad a gran escala no será destruida completamente y podremos considerar a su estructura como una pequeña desviación respecto de la estructura del cristal perfecto correspondiente; sin embargo, la presencia de las vacancias en el sistema introduce un cierto grado de desorden estructural que no permite usar los argumentos de la simetría traslacional para simplificar el problema de la dinámica de las vibraciones en la misma medida que en el caso de los cristales perfectos.

Desde el punto de vista de la dinámica de las vibraciones, la diferencia principal entre los sólidos cristalinos y los amorfos radica en el hecho de que para los sólidos amorfos no puede hacerse uso del argumento de la periodicidad para simplificar las ecuaciones dinámicas mediante la introducción de los estados de Bloch. Sin embargo, excepto por esto, el estudio de la dinámica de las vibraciones en ambos casos se realiza de la misma manera. En general, el problema de la determinación de los modos normales de vibración de un sistema que contiene un total de  $N_A$  átomos se reduce a la diagonalización de la matriz dinámica (la cual contiene  $3N_A \times 3N_A$  elementos) para encontrar los  $3N_A$  eigenvalores de las frecuencias de los modos normales.

Si el sistema es un cristal perfecto, su periodicidad espacial tiene dos consecuencias importantes: la reducción del tamaño de la matriz a diagonalizar y la introducción del vector de onda  $\mathbf{k}$ , el cual está relacionado con el tamaño de la celda unitaria y caracteriza los eigenvalores de las frecuencias. En efecto, como ya mencionamos en el capítulo anterior, el análisis de las vibraciones del cristal perfecto puede realizarse dividiéndolo en un conjunto de  $N$  celdas primitivas, cada una de las cuales contiene  $r$  átomos, donde  $N_A = Nr$ . Entonces, haciendo uso de la periodicidad espacial del cristal, el problema de la diagonalización de una matriz con  $3N_A \times 3N_A$  elementos se reduce a la diagonalización de una matriz con  $3r \times 3r$  elementos mediante la introducción de las ondas de Bloch, obteniéndose las curvas de dispersión  $\omega_r(\mathbf{k})$  como eigenvalores de las frecuencias.

Por el contrario, si el sistema es un sólido amorfo, el argumento de la periodicidad no es aplicable y para obtener los modos normales de vibración se requiere de la diagonalización de la matriz dinámica completa. En este caso, el vector de onda  $\mathbf{k}$  ya no es más un buen número cuántico, y no es útil para la clasificación de los modos vibracionales de los sólidos amorfos. La razón de esto es la siguiente. Para

#### 4. Sólidos con Defectos

---

un cristal perfecto cuya celda unitaria es un paralelepípedo rectangular de lados  $a, b, c$ , el tamaño de la primera zona de Brillouin está definido por las cantidades  $\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{b}, \frac{2\pi}{c}$ . Pero en el caso de un sólido amorfo, el cual puede considerarse como una estructura cuya celda unitaria es infinita, la primera zona de Brillouin se reduce al punto  $\mathbf{k} = 0$ , de tal suerte que  $\mathbf{k}$  se vuelve inútil como una etiqueta para los modos vibracionales del sistema. Así pues, tenemos que en el caso de los sólidos amorfos, los conceptos de zonas de Brillouin y de curvas de dispersión fonónicas carecen de significado.<sup>23,24)</sup>

¿Cómo podemos proceder, entonces, para estudiar las propiedades vibracionales y las propiedades termodinámicas dependientes de las vibraciones en materiales que presentan desorden estructural en mayor o menor grado?

Como ya vimos en el capítulo anterior, el problema de la determinación de las contribuciones vibracionales a las propiedades termodinámicas como la energía interna y el calor específico consiste fundamentalmente en el cálculo de la densidad total de estados fonónicos del sistema. En lo que sigue, presentamos un método que permite la obtención de  $g(\omega)$ , al menos para la clase de materiales en los que aquí estamos interesados.

#### 2. Densidades de Estados en Cristales con Defectos de Schottky

Imaginemos un cristal perfecto con una estequiometría dada, digamos  $A_\alpha B_\beta C_\gamma$ . La celda primitiva de este cristal contiene  $\alpha$  átomos del tipo  $A$ ,  $\beta$  átomos del tipo  $B$  y  $\gamma$  átomos del tipo  $C$ . Supongamos, además, que los vectores de red de este cristal son  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ .

Ahora supongamos que, de alguna manera, algunos de los átomos de una de las especies, digamos  $C$ , emigran a la superficie y escapan del cristal dejando vacíos algunos de los sitios regulares de la red. Ahora, si las vacancias se encuentran distribuidas al azar, y el número de éstas es pequeño comparado con el número de átomos de la especie en el cristal, las fuerzas de interacción entre los átomos sólo sufrirán modificaciones considerables en las vecindades de las vacancias dando lugar a ciertas deformaciones estructurales locales. En estas condiciones, el orden estructural a gran escala se conserva aunque los vectores de la red y estequiometría del sólido serán, en promedio, un tanto diferentes respecto al cristal perfecto original. La estequiometría del cristal con vacancias será de la forma  $A_\alpha B_\beta C_{\gamma-x}$ , donde  $x$  es un parámetro que representa adecuadamente la concentración de las vacancias de los átomos de la especie  $C$ . Aquí, la cantidad  $\gamma - x$  es, en promedio,

#### 4. Sólidos con Defectos

el número de átomos de la especie  $C$  contenidos en la celda primitiva del material, y la cantidad  $\frac{x}{\gamma}$  es la probabilidad de encontrar una vacancia, en cualquiera de los sitios de los átomos  $C$ , en una celda primitiva tomada al azar.

En los compuestos superconductores de la familia  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , las vacancias de oxígeno ocurren solamente en los sitios de los oxígenos de las cadenas  $Cu-O$ . En este caso, el parámetro  $x$  toma valores en el intervalo  $[0, 1]$  y representa, por sí mismo, la probabilidad de encontrar una vacancia de oxígeno en un sitio de estos en una celda primitiva tomada al azar. Los compuestos de los extremos ( $x = 0$  y  $x = 1$ ) de esta familia son el material ortorrómbico  $YBa_2Cu_3O_7$  y el material tetragonal  $YBa_2Cu_3O_6$ . Para estos materiales se han estudiado en forma experimental, y con cierto detalle, las modificaciones que sufren los parámetros de red  $a, b, c$  y el volumen de la celda unitaria, como funciones del parámetro  $x$ .<sup>8)</sup> En estos resultados, los cuales se reproducen en la Tabla 4.1, puede observarse claramente que la transición estructural entre las fases ortorrómbica y tetragonal ocurre cuando  $x \approx 0.66$ . En esta tabla, de hecho, puede observarse que la estructura del material  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  se mantiene ortorrómbica ( $a \neq b$ ) mientras los valores de  $x$  son menores que 0.66, y que a partir de este valor se presenta tetragonal ( $a = b$ ).

Tabla 4.1

$x$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
0.07	3.8227	3.8872	11.6802	173.56
0.27	3.8275	3.8875	11.7063	174.18
0.40	3.8349	3.8851	11.7279	174.73
0.45	3.8362	3.8808	11.7286	174.61
0.52	3.8415	3.8778	11.7470	174.99
0.55	3.8433	3.8764	11.7512	175.07
0.59	3.8468	3.8736	11.7601	175.24
0.62	3.8510	3.8700	11.7711	175.43
0.66	3.8617	3.8617	11.7799	175.67
0.72	3.8621	3.8621	11.7961	175.95
0.91	3.8600	3.8600	11.8168	176.07

Para calcular las propiedades vibracionales de nuestro sistema debemos superar primero dos dificultades: La primera se refiere a las posiciones de equilibrio de los átomos en las vecindades de las vacancias, las cuales son necesarias para el cálculo de la matriz de interacción. La segunda dificultad se refiere al tamaño de la matriz que será necesario diagonalizar para obtener los eigenvalores de las frecuencias de las vibraciones.

#### 4. Sólidos con Defectos

---

Para resolver la primera dificultad se puede proceder de varias maneras. Por un lado, si la concentración de vacancias es muy pequeña, entonces se pueden ignorar las deformaciones estructurales locales y considerar las posiciones de equilibrio de los átomos del cristal perfecto. Si esto no es posible, entonces podemos suponer que el efecto de la presencia de vacancias en el cristal se refleja no en deformaciones locales alrededor de las vacancias, sino en una modificación global de los vectores de red  $a, b, c$ . En este sentido, la red que se considera es un promedio de todas las posibilidades para una concentración de vacancias dada. Los parámetros de red promedio, como los que hemos reproducido en la Tabla 1 para los compuestos de  $YBaCuO$ , son los que resultan de las mediciones experimentales. Una tercera posibilidad para resolver el problema consiste en el uso de técnicas de Monte Carlo para mover aleatoriamente las posiciones de los átomos alrededor de las vacancias y encontrar los valores de éstas que minimizan la energía potencial de la red.

La segunda dificultad puede superarse utilizando el hecho de que, a pesar de las vacancias, la periodicidad u orden a gran escala persiste en estos materiales. Debido a esto, para cada valor  $x$  de la concentración de las vacancias, podemos redefinir la celda unitaria considerando una *supercelda* definida por un cúmulo de átomos que contiene vacancias suficientes para reproducir el valor de  $x$  y con el cual se pueda generar el cristal mediante su repetición en las tres direcciones espaciales. El cristal construido de esta manera constituye una superestructura periódica perfecta con nuevos vectores de red  $u, v, w$ , la cual representa una realización microscópica posible del sólido real con defectos de Schottky. Para este sistema particular, desde luego, podemos usar los métodos descritos en el capítulo anterior para obtener todas sus propiedades vibracionales, tales como las curvas de dispersión y las densidades de estados fonónicos. Procediendo de esta manera, y usando métodos de Monte Carlo para variar aleatoriamente las posiciones de las vacancias en el cúmulo, se puede construir un ensamble de tales realizaciones microscópicas del sólido real con defectos. La densidad de estados para este sólido se puede calcular, entonces, como un promedio sobre las densidades de estados de las realizaciones contenidas en el ensamble.

Esta técnica del uso de superceldas que generan el cristal con defectos permite, claramente, volver a utilizar los argumentos de la simetría traslacional para introducir, en cada realización microscópica posible, las ondas de Bloch y reducir el tamaño de la matriz a diagonalizar para obtener los eigenvalores de las frecuencias de los estados vibracionales. Sin embargo, dado que las realizaciones del cristal que constituyen el ensamble estadístico para un valor dado de la concentración de vacancias son todas diferentes microscópicamente, este método no permite la obtención de relaciones de dispersión ni de los eigenvectores de los modos normales de

#### 4. Sólidos con Defectos

---

vibración para la estructura real con defectos. Aun así, el método es bastante útil porque al permitir la obtención de la densidad de estados fonónicos como función de la concentración de vacancias, permite también obtener las contribuciones de las excitaciones vibracionales a las propiedades termodinámicas, las cuales se obtienen, además, como funciones del parámetro que representa la concentración de vacancias.

El método que hemos descrito para calcular las densidades de estados de un cristal con defectos de Schottky puede presentar una inconsistencia en el siguiente sentido: Cada una de las realizaciones del cristal construida mediante la repetición espacial de una supercelda dada constituye una superestructura periódica perfecta, y aunque tal situación es una posibilidad para el cristal real con defectos, esta posibilidad es un caso muy particular de la situación general en la que no existe una periodicidad perfecta. En la estructura real con defectos no ocurre, en general, que un cúmulo de átomos dado tenga como vecinos otros cúmulos idénticos; es decir no existen condiciones de frontera periódicas. Sin embargo, si la concentración de los defectos es pequeña, las superceldas pueden considerarse suficientemente grandes de tal suerte que los defectos no queden ubicados en sus fronteras; ya que de esta manera, si en las interacciones entre los átomos se consideran pocos vecinos, las interacciones entre dos superceldas diferentes serán esencialmente iguales a las interacciones entre dos superceldas idénticas, y los modos vibracionales generales del cristal con defectos pueden considerarse como combinaciones lineales de los modos normales de vibración de las superestructuras perfectas, pues los modos vibracionales localizados debidos a los defectos no se verán afectados por la consideración de condiciones de frontera periódicas en las superestructuras. Esto justifica nuestro método de cálculo de la densidad de estados del cristal con defectos como un promedio sobre las densidades de estados de las realizaciones del cristal que constituyen el ensamble estadístico antes descrito.

#### 3. Vacancias de Oxígeno en Materiales YBCO

El método que describimos en la sección anterior fue utilizado para estudiar, por una parte, los efectos sobre las densidades parciales y totales de los estados fonónicos de los compuestos  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  en función del contenido de oxígeno en las cadenas  $Cu-O$ , y por otra, las consecuentes modificaciones de las propiedades termodinámicas como la energía interna y el calor específico como funciones de la temperatura y del contenido de oxígeno  $x$ .

#### 4. Sólidos con Defectos

Los sistemas que consideramos fueron, por un lado, una estructura bidimensional que modela al plano basal de las cadenas  $Cu - O$  para diferentes concentraciones de vacancias de oxígeno, y por otro lado, las estructuras tridimensionales de los compuestos  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  usando la técnica de condensación de Guyan<sup>25)</sup> para simplificar las matrices de interacción y restringir los cálculos a ciertas subestructuras de estos materiales conteniendo a los planos basales de las cadenas  $Cu - O$ . La técnica de condensación de Guyan es utilizada generalmente para el estudio de vibraciones en estructuras complejas donde el número de grados de libertad es muy grande. Con esta técnica se reduce el número total de grados de libertad a un conjunto primario que representa las vibraciones características de aquella parte de la estructura en que uno está interesado.<sup>26)</sup> El proceso es el siguiente: Partiendo del problema de vibraciones representado por la ecuación

$$M\ddot{\mathbf{r}} + \mathbf{K}\mathbf{r} = \mathbf{F}$$

donde  $\mathbf{F}$  denota las fuerzas externas, el número total de grados de libertad se divide en dos grupos: Por un lado los grados de libertad primarios,  $\mathbf{r}_p$ , asociados a la subestructura de interés, y por otro, los grados de libertad secundarios,  $\mathbf{r}_s$ , asociados al resto de la estructura. Luego se supone la ausencia de fuerzas sobre los grados de libertad que han de ser eliminados a fin de escribir la siguiente relación de equilibrio

$$\begin{pmatrix} \mathbf{K}_{pp}, \mathbf{K}_{ps} \\ \mathbf{K}_{sp}, \mathbf{K}_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_p \\ \mathbf{r}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{F}_p \\ \mathbf{F}_s = 0 \end{pmatrix}$$

De esta manera, el segundo subsistema de la ecuación anterior puede ser utilizado para la eliminación de los grados de libertad secundarios  $\mathbf{r}_s$ , escribiendo

$$\mathbf{r}_s = -\mathbf{K}_{ss}^{-1} \mathbf{K}_{sp} \mathbf{r}_p$$

y así

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_p \\ \mathbf{r}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ -\mathbf{K}_{ss}^{-1} \mathbf{K}_{sp} \end{pmatrix} \mathbf{r}_p = \mathbf{T}_p \mathbf{r}_p$$

En esta forma, entonces, para el problema de las oscilaciones libres, por ejemplo, puede escribirse

$$[\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{T}_p - \mathbf{K} \mathbf{T}_p] \mathbf{r}_p = 0$$

o bien

$$[\omega^2 \overline{\mathbf{M}} - \overline{\mathbf{K}}] \mathbf{r}_p = 0$$

#### 4. Sólidos con Defectos

---

donde

$$\bar{M} = \mathbf{T}_p^T \mathbf{M} \mathbf{T}_p$$

$$\bar{K} = \mathbf{T}_p^T \mathbf{K} \mathbf{T}_p$$

Cabe mencionar que las razones por las cuales efectuamos este tipo de reducciones de la matriz de interacción fueron de carácter puramente económico, atendiendo a nuestras limitaciones en cuanto a recursos de cómputo en los momentos en que estos cálculos fueron realizados.

Los cálculos en el segundo caso se realizaron de la siguiente manera: Consideramos inicialmente una supercelda formada por 27 celdas primitivas del cristal perfecto de  $YBa_2Cu_3O_7$ ; luego, para cada uno de los posibles valores del parámetro  $x$  en esta supercelda ( $x = \frac{n}{27}$ , con  $n = 1, 2, \dots, 27$ ), y utilizando un procedimiento de Monte Carlo para seleccionar preferentemente las configuraciones con vacancias lejos de la frontera de la supercelda, se generaron vacancias al azar en los sitios del oxígeno correspondientes a los planos basales de las cadenas de  $Cu-O$ . Los parámetros de red  $a, b, c$  para cada valor de  $x$  fueron obtenidos a partir de la Tabla 4.1, mediante una técnica de interpolación. Para la construcción de la matriz de interacción y el cálculo de la densidad de estados para cada realización microscópica del sólido con defectos en cada valor de  $x$ , utilizamos un modelo de ión rígido con interacciones hasta segundos vecinos a través de un potencial del tipo Born-Huang. Los valores de las constantes de fuerza que utilizamos en estos cálculos fueron obtenidos mediante un ajuste que realizamos en un trabajo previo<sup>27)</sup> para la densidad de estados del superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$ . Una vez construida la matriz dinámica del sistema completo, seleccionamos una subestructura conteniendo a los planos basales de las cadenas de  $Cu-O$ , definimos los grupos de grados de libertad primarios y secundarios, y usamos la técnica de condensación de Guyan para efectuar la reducción de la matriz de interacción del problema. Para cada realización del cristal se calcularon las densidades de estados parciales y totales usando los métodos descritos en el capítulo anterior. Una vez construido el ensamble de las realizaciones del cristal para cada valor de  $x$ , se calcularon las densidades de estados promedio, parciales y totales. Posteriormente, usando estas densidades de estados fonónicos, se calcularon las contribuciones vibracionales a la energía interna y el calor específico, como funciones de la temperatura para cada valor de  $x$ , usando también los resultados correspondientes del capítulo anterior.

Los resultados que obtuvimos para los sistemas antes mencionados usando los métodos aquí descritos se reportan en el capítulo siguiente. Estos resultados también se encuentran ya publicados en dos artículos cuyas referencias damos ahí mismo.

---

## RESULTADOS

---

En este capítulo se describen los principales resultados que hemos obtenido sobre las propiedades vibracionales y termodinámicas de los superconductores basados en óxidos de cobre que consideramos durante nuestros estudios. Estos resultados se refieren a los modos y espectros vibracionales de estos materiales, a las posibilidades e importancia de las deformaciones Jahn-Teller para algunos de ellos, y a los cambios que sufren las densidades de estados, la energía interna y el calor específico a volumen constante de los materiales *YBCO* en virtud de la presencia de vacancias de oxígeno en sus estructuras. Todos los resultados que aquí se describen fueron reportados anteriormente en los artículos que incluimos en la bibliografía con los números del 27 al 38, y que han sido reproducidos en el Apéndice A de esta tesis.

### 1. Espectros Fonónicos de los Materiales *YBCO* y *BSCCO*

El cálculo de los modos normales de vibración de un cristal perfecto, bajo las hipótesis introducidas por las aproximaciones adiabática y armónica, constituye un problema que se reduce a la diagonalización de la matriz dinámica del sistema cuando se conocen los potenciales de interacción entre cualesquiera dos de los átomos que lo constituyen. En este sentido pudiera pensarse que éste es un problema relativamente fácil de resolver; sin embargo, como ya mencionamos en el capítulo 3, lo que ocurre casi siempre es que las fuerzas de interacción entre los átomos son desconocidas y es necesario desarrollar primero un modelo de interacciones adecuado. Los modelos de interacción que se utilizan para los cálculos vibracionales involucran, frecuentemente, un número de parámetros que deben ser ajustados de alguna manera para reproducir los resultados experimentales disponibles, tales como las densidades de estados fonónicos obtenidas por dispersión de neutrones, los calores específicos, etc.

En los trabajos que hemos elaborado sobre la determinación de las propiedades vibracionales de los superconductores de alta  $T_c$  basados en óxidos de cobre, intentamos contribuir con modelos de interacción para los átomos de estos mate-



## 5. Resultados

riales y con métodos para la obtención de las constantes de fuerza involucradas. También hemos desarrollado algunos métodos para el cálculo de las densidades de estados fonónicos parciales y totales, y para la clasificación de los estados fonónicos de los sistemas considerados.

En los artículos *Normal Modes of Vibration in High Tc Superconductors* y *A Theoretical Analysis of Phonon Spectra in High Tc Superconductors*, incluidos en la bibliografía con los números 27 y 28, calculamos los modos normales de vibración y la densidad de estados fonónicos para el compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$ , dentro de la aproximación armónica. Para ello usamos un modelo del tipo Born-Huang<sup>17)</sup> para la interacción entre los átomos y consideramos interacciones hasta segundos vecinos. En estos trabajos, los parámetros de las constantes de fuerza fueron ajustados mediante la comparación de nuestros resultados teóricos para la densidad de estados fonónicos con los correspondientes resultados experimentales obtenidos por Rhyne et al.<sup>39)</sup> usando las técnicas de dispersión inelástica de neutrones.

A grandes rasgos, la metodología que seguimos en estos dos trabajos fué la siguiente:

1) Una vez identificada la celda primitiva para el cristal perfecto del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$  (Figura 5.1), las posiciones de equilibrio de los átomos fueron tomadas del trabajo de Izumi et al.<sup>40)</sup>

2) Para cada pareja de los átomos de la celda primitiva del  $YBa_2Cu_3O_7$  se consideró un potencial de interacción con constantes de fuerza definidas de la siguiente manera:

$$K_{ij} = \frac{A_{ij}}{R_{ij}^3}$$

donde  $R_{ij}$  denota la distancia entre los átomos de la pareja considerada y  $A_{ij}$  es una constante propia de esta pareja de átomos. Valores iniciales para las constantes  $A_{ij}$  se tomaron de otros compuestos en los que los átomos en cuestión estaban involucrados.

3) La matriz dinámica del sistema fue resuelta para un número grande de valores del vector de onda  $\mathbf{k}$ , los cuales fueron generados al azar dentro de la primera zona de Brillouin mediante un procedimiento del tipo Monte Carlo. De esta manera se obtuvo la relación de dispersión  $\omega_b(\mathbf{k})$  para cada uno de los grados de libertad (o bandas),  $b$ , del sistema.

4) La densidad de estados fonónicos fue calculada usando la definición

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_b \int \delta(\omega - \omega_b(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

## 5. Resultados

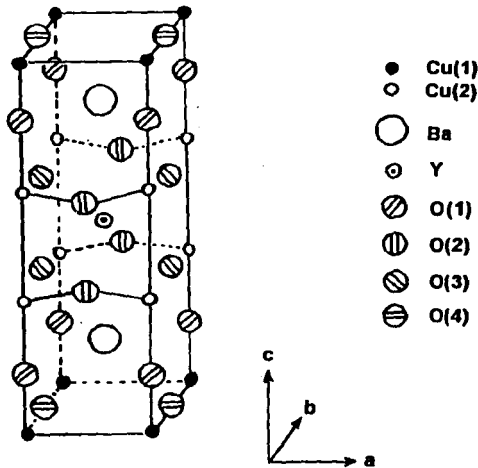


Fig. 5.1: Estructura del superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$ .

5) Finalmente, los parámetros  $A_{ij}$  de las constantes de fuerza  $K_{ij}$  se ajustaron hasta obtener la mejor coincidencia entre la  $g(\omega)$  teórica y la  $g(\omega)$  reportada por Rhyne et al.<sup>39)</sup>

Los valores obtenidos para las constantes de fuerza correspondientes a los enlaces  $Cu - O$ ,  $Cu - Cu$  y  $O - O$  en los planos basales, fueron de 127, 45 y 18  $Kdinas/cm$ , respectivamente. El resultado que obtuvimos teóricamente para la densidad de estados del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$ , así como el resultado experimental de Rhyne et al., se muestran en la figura 5.2. Ahí podemos observar que la curva teórica reproduce algunos de los rasgos principales de la curva experimental. En particular se observa que nuestros cálculos reproducen los dos picos grandes a 20 y 70  $meV$ , así como el hombro pequeño que aparece a 14  $meV$  y el comportamiento general a altas energías. Cabe también observar que la curva teórica presenta una brecha entre los 40 y 45  $meV$  que no se encuentra en el resultado experimental. La presencia de esta brecha podría ser una consecuencia del

## 5. Resultados

desacoplamiento de los movimientos de algunos átomos al cortar las interacciones a segundos vecinos.

La técnica que usamos en estos trabajos para el ajuste de los parámetros de las constantes de fuerza, comparando los resultados teórico y experimental de la densidad de estados, tiene la virtud de que la mejor coincidencia entre dichas densidades garantiza también la mejor coincidencia entre los valores medidos y calculados para las propiedades termodinámicas dependientes de las vibraciones atómicas, tales como la energía interna y los calores específicos, ya que éstas son calculadas teóricamente a partir de  $g(\omega)$ . Sin embargo, el método puede también resultar bastante lento dependiendo del número de átomos que contiene la celda primitiva del material en cuestión y del número de parámetros indeterminados que involucra el modelo de interacción. Para el caso que nosotros estudiamos, el método fue complementado con el uso de simulaciones gráficas de la dinámica de los movimientos de los átomos en el cristal, lo cual permite identificar claramente los diferentes modos Raman e infrarojos del sistema, así como el predominio de los movimientos de ciertos átomos en cada modo.

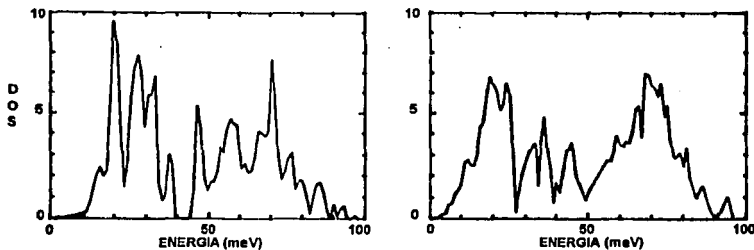


Fig. 5.2: Densidad de estados del  $YBa_2Cu_3O_7$ .  
(a) Curva teórica. (b) Curva experimental.

## 5. Resultados

Por otra parte, en el artículo *A Theoretical Phonon Calculation in the  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  Superconductor* (No. 29 en la bibliografía), calculamos los modos normales de vibración y la densidad de estados fonónicos para el compuesto superconductor  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  procediendo de manera similar a la descrita en los dos trabajos anteriores. En este caso, sin embargo, las constantes de fuerza no se determinaron por comparación con los resultados del experimento, sino que fueron calculadas a partir de la interacción iónica coulombiana modificada por las nubes electrónicas, las cuales fueron estimadas mediante un cálculo del tipo Hückel extendido. Estas constantes se muestran en la Tabla 5.1. La celda primitiva considerada fue la sugerida por Hybertsen y Matheiss<sup>41)</sup> (Figura 5.3), y las posiciones de equilibrio de los átomos en esta celda fueron tomadas del trabajo de Tarascon et al.<sup>42)</sup>

Tabla 5.1

<i>Pareja de Átomos</i>	<i>Constante de Fuerza (K dina/cm)</i>
<i>Cu - O(1)</i>	127
<i>Bi - O(2)</i>	125
<i>Ca - O(1)</i>	32
<i>Sr - O(1)</i>	53
<i>Sr - O(3)</i>	45
<i>Cu - O(3)</i>	129
<i>Bi - O(3)</i>	119
<i>O(1) - O(1)</i>	18

La densidad de estados obtenida en este trabajo se muestra en la figura 5.4, donde podemos observar lo siguiente: El primer pico, a  $75 \text{ cm}^{-1}$ , proviene de los modos donde los átomos de *Bi* tienen desplazamientos grandes; el segundo pico, a  $190 \text{ cm}^{-1}$ , se debe principalmente a los movimientos del *Sr*; los picos que se encuentran alrededor de los  $330 \text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de los átomos de *Ca* y *Cu*; y finalmente, en la región de altas frecuencias, entre  $450$  y  $650 \text{ cm}^{-1}$ , son los átomos de oxígeno los que vibran más intensamente.

Hubiera sido interesante poder comparar el resultado teórico obtenido para la densidad de estados del superconductor  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  con el correspondiente resultado experimental, pero desafortunadamente no nos ha sido posible contar con tal información hasta la fecha.

No obstante, los análisis de teoría de grupos que realizamos sobre los modos normales de vibración en el punto  $\Gamma$  con el grupo puntual  $D_{4h}$ , permiten observar que las constantes de fuerza corregidas mediante los cálculos moleculares efectuados, resultan suficientemente adecuadas para reproducir la poca información

## 5. Resultados

experimental disponible (4 frecuencias) para los modos Raman del sistema. En la tabla 5.2 presentamos las frecuencias y la representación irreducible correspondientes a los 42 modos ópticos del sistema. Las frecuencias Raman reportadas por Stavola et al.<sup>43)</sup> también se incluyen en la misma tabla. Nuestros resultados, en este caso, son también muy similares a los obtenidos por otros autores que usaron constantes de fuerza determinadas con métodos distintos.<sup>44)</sup>

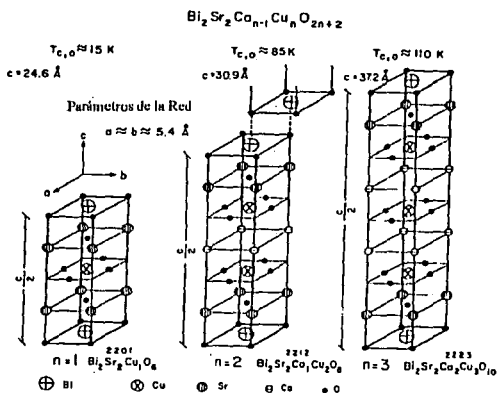


Fig. 5.3: Estructura del superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

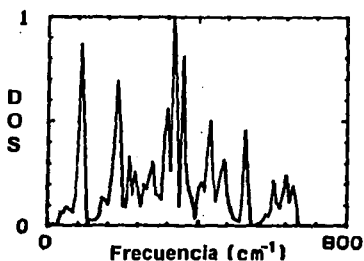


Fig. 5.4: Densidad de estados del superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

## 5. Resultados

Tabla 5.2

<i>Modos Raman Exp.</i>	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
---	87		36	126		59
120	177		112	225		182
---	242		205	307		270
295	321	428	343	332	396	343
462	424		380	462		380
625	533		428	527		470
			654			660

En el artículo *Partial Phonon Density of States in the  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  Superconductor* (No. 30 en la bibliografía), a fin de determinar las densidades parciales y generalizada de los estados fonónicos del compuesto, se calcularon nuevamente los modos normales de vibración para la estructura tetragonal del  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , pero en este caso se usaron constantes de fuerza obtenidas de la siguiente manera:

1) Las constantes de fuerza para los enlaces  $Cu - O$  fueron tomadas de las utilizadas para la estructura ortorrómbica del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$  por Calles et al.<sup>27,28)</sup>

2) Las constantes de fuerza desconocidas en los casos de primeros vecinos se calcularon usando un modelo de interacciones coulombianas entre iones modificadas por las nubes electrónicas, las cuales fueron obtenidas mediante cálculos moleculares del tipo Hückel extendido en una estructura iónica restringida.

3) Las constantes de fuerza para las interacciones a segundos vecinos se tomaron como las constantes para los primeros vecinos divididas por la tercera potencia de la distancia entre las posiciones atómicas de equilibrio.

El cálculo de la densidad de estados fue realizado mediante la solución de la matriz dinámica para varios valores del vector de onda  $\mathbf{k}$  escogidos al azar dentro de la primera zona de Brillouin. La comparación con los resultados de los experimentos de dispersión inelástica de neutrones se realiza mediante la ecuación que conecta la densidad de estados generalizada con la dispersión coherente e inelástica de neutrones

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right) = A \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{m_i} e^{-2W_i(\omega)} \frac{n(\omega) + 1}{\omega} g_i(\omega)$$

## 5. Resultados

donde  $A$  es un factor de escala definido por el dispersor,  $c_i$  es la concentración de la especie  $i$  en el dispersor unidad,  $\sigma_i$  y  $m_i$  son la sección transversal coherente y la masa de la especie  $i$ , respectivamente,  $W_i(\omega)$  es el factor de Debye-Waller de los átomos del tipo  $i$ ,  $n(\omega)$  es el número de ocupación de Bose, y  $g_i(\omega)$  es la densidad de estados de cada especie pesada por los cigenvectores. El factor de Debye-Waller puede ser ignorado a bajas temperaturas. El lado derecho de la ecuación anterior es la densidad generalizada de estados fonónicos.<sup>15)</sup>

El resultado obtenido para la densidad de estados generalizada se muestra en la figura 5.5. Las densidades parciales de estados  $g_i(\omega)$  fueron calculadas siguiendo la definición de Ishii y Fujiwara<sup>16)</sup>; los resultados obtenidos para los átomos relevantes en la celda unitaria se muestran en las gráficas de la figura 5.6. Los resultados que obtuvimos para el espectro fonónico global de los compuestos de  $BiSrCaCuO$  presentan cierta semejanza con las propiedades fonónicas de los compuestos de  $YBaCuO$ . En particular, si comparamos la densidad de estados de la figura 5.5b con la de la figura 5.2a, podemos observar la existencia de bandas bien definidas en la densidad de estados fonónicos dependientes de las masas de los átomos.

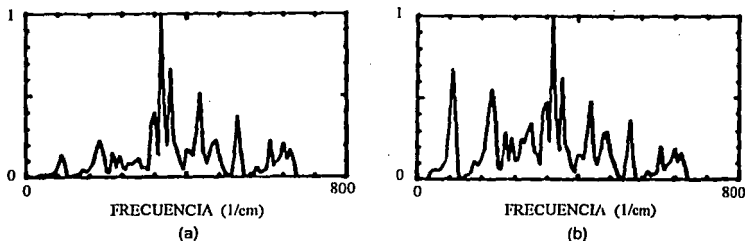
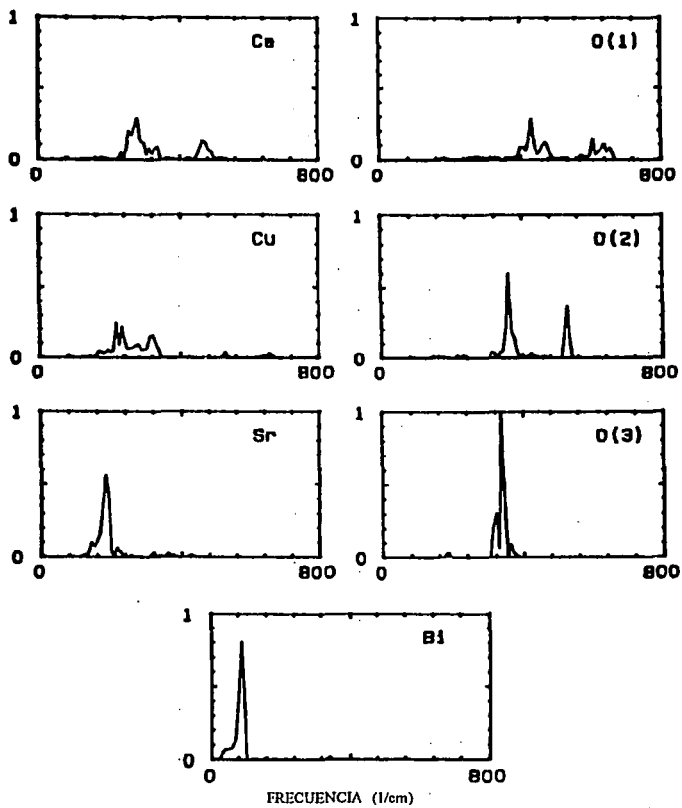


Fig. 5.5: Densidad de estados del  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .  
(a) Generalizada pesada. (b) Total superpuesta.

## 5. Resultados





### 2. Efecto Jahn-Teller en Materiales YBCO, NCCO y LBCO

Desde el descubrimiento de los nuevos superconductores, el efecto Jahn-Teller ha jugado siempre algún papel en la superconductividad de alta  $T_c$ , ya sea como uno de los posibles mecanismos para la producción del estado superconductor o para la explicación de la alta temperatura de transición. Así, por ejemplo, de acuerdo con Bednorz y Müller<sup>2)</sup>, en estos nuevos materiales con componentes de cobre de valencia mixta, la presencia de los iones JT ( $Cu^{2+}$ ) da lugar a una intensa interacción electrón-fonón, mientras que con los iones que no son JT ( $Cu^{3+}$ ) el sistema está dotado con electrones itinerantes produciendo también una conductividad metálica alta. En varios trabajos, diferentes autores han considerado la importancia del efecto Jahn-Teller en estos materiales, aunque casi siempre de una manera un tanto superficial. Pocos son los trabajos en los que se han realizado los cálculos de manera suficientemente detallada para poder determinar las posibilidades de existencia, así como la intensidad y consecuencias del efecto Jahn-Teller en los superconductores para los cuales se sospecha que este efecto pudiera estar presente.

El efecto Jahn-Teller produce una deformación estructural de la red cristalina cuando un átomo en el cristal que tiene un estado electrónico degenerado se mueve de su posición original en la red bajando la simetría y rompiendo la degeneración. Los requisitos para que el efecto Jahn-Teller exista en un cristal son los siguientes: 1) que tenga un estado electrónico degenerado dentro de una coordinación específica definida por los átomos vecinos, y 2) que exista un modo vibracional no simétrico correspondiente a la estructura que define la coordinación, el cual se acopla con el estado electrónico degenerado. Los estados electrónicos deben ser clasificados de acuerdo a la coordinación definida por el grupo puntual de simetrías.

En los artículos *A Theoretical Analysis of Phonon Spectra in High Tc Superconductors* y *Analysis of Jahn-Teller Distortions in  $YBa_2Cu_3O_7$  Compound* (Nos. 28 y 31 de la bibliografía), estudiamos la posibilidad de deformaciones estructurales producidas por el efecto Jahn-Teller en el compuesto superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$ , así como la influencia de dichas deformaciones sobre la densidad de estados fonónicos del sistema. En estos trabajos discutimos la posibilidad de que la pequeña deformación existente en el plano  $b-c$  alrededor de las cadenas de  $Cu(1)$ , tal como se encuentra mediante los datos de difracción de neutrones para la fase ortorrómbica del material, pudiera ser una consecuencia del efecto Jahn-Teller. En esa discusión observamos que la coordinación definida por los átomos de oxígeno alrededor del  $Cu(1)$  en el plano de los vectores  $b$  y  $c$  es el grupo  $D_{4h}$ , el cual tiene cuatro representaciones irreducibles unidimensionales y una doblemente

## 5. Resultados

degenerada. Entonces, dado que el  $Cu(1)$  puede entrar con valencia  $2^+$  or  $3^+$  (uno o dos agujeros en la capa  $d$ ) y que la representación doblemente degenerada está contenida en la descomposición de la representación  $l = 2$  de  $O(3)$  en  $D_{4h}$ , se tiene que el estado electrónico del electrón  $d$  dentro del cuadrado definido por los átomos de oxígeno es doblemente degenerado, y puesto que tenemos modos normales de vibración doblemente degenerados, se sigue que la estructura a lo largo del  $Cu(1)$  en el plano  $b - c$  debe cambiar de cuadrada a rómbica. Esto sugiere que una explicación plausible para la deformación observada experimentalmente podría ser el efecto Jahn-Teller. Sin embargo, para obtener una conclusión más definitiva se requiere de la realización de cálculos electrónicos detallados.

En estos mismos trabajos, a fin de predecir los cambios que el efecto Jahn-Teller pudiera inducir en las propiedades físicas de los compuestos  $YBaCuO$ , calculamos también las densidades de estados fonónicos para una estructura ideal no deformada (tetragonal) y la estructura supuestamente deformada por el efecto JT (ortorrómbica). Los resultados que obtuvimos se presentan en la figura 5.7, donde se puede observar que la densidad de estados correspondiente a la estructura no deformada compara de manera menos favorable con los resultados experimentales, lo cual muestra, aunque no de una manera conclusiva, que los resultados de un análisis Jahn-Teller pueden proporcionar alguna información acerca del mecanismo responsable de las deformaciones estructurales que se observan en algunos de los superconductores de alta  $T_c$ .

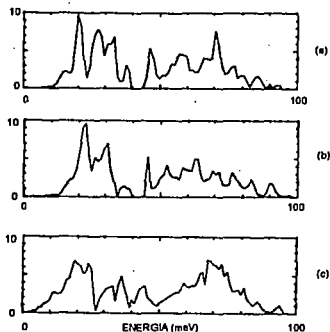


Fig. 5.7: Densidades de estados del  $YBa_2Cu_3O_7$ . (a) Estructura deformada. (b) Estructura no deformada. (c) Experimental (Rhyne et al.)

## 5. Resultados

Por otro lado, en los artículos *Jahn-Teller Calculations for  $\text{CuO}_4$  and  $\text{FeO}_4$  Clusters in the  $\text{NdCeCuFeO}$  Superconductor* y *Jahn-Teller Effect in the  $\text{NdCe-CuFeO}$  Superconductor* (Nos. 32 y 33 de la bibliografía) se analizó el mecanismo de distorsión Jahn-Teller en el compuesto de  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-z}$  usando un modelo quasi-molecular para el cúmulo de  $\text{CuO}_4$  con simetría  $D_{4h}$ . Además, con el fin de comparar los resultados de estos análisis con mediciones Mössbauer realizadas en este compuesto superconductor dopado con  $\text{Fe}$ , también se estudió el cúmulo  $\text{FeO}_4$  para diferentes estados de oxidación, y en particular para el caso del  $\text{Fe}^{2+}$  en el estado de alto spin.

Los modos normales de vibración para el cúmulo  $\text{CuO}_4$  se obtuvieron resolviendo la matriz dinámica del sistema, usando las posiciones de equilibrio para los iones reportadas por Tokura et al<sup>47</sup>. Las constantes de fuerza para las parejas de  $\text{Cu} - \text{O}$  (129N/m) y de  $\text{O} - \text{O}$  (18N/m) se calcularon a partir de la interacción iónica coulombiana modificada por las nubes electrónicas, las cuales fueron estimadas mediante un cálculo Hückel extendido.

Los cálculos para obtener la función de onda del estado base electrónico fueron del tipo Hückel extendido y en la aproximación quasi-molecular. Las bases atómicas que se utilizaron fueron las funciones de onda Hartree-Fock autoconsistentes de Clementi y Roetti<sup>48</sup>.

Los resultados obtenidos mostraron que el superconductor de  $\text{Nd-Ce-Cu-O}$  no es un candidato adecuado para la ocurrencia de una distorsión JT. Aunque para algunos estados de valencia parece que los cúmulos de  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  están sujetos a una deformación JT debido a la degeneración del estado base electrónico, el análisis de teoría de grupos correcto muestra que las degeneraciones son de carácter accidental en un enlace covalente. Así pues, se concluye que no existen posibilidades para el efecto Jahn-Teller en estos compuestos.

Por último, en el artículo *Jahn-Teller Effect in the  $\text{La-Sr-Cu-O}$  Superconductor* (No. 34 de la bibliografía) se estudió el efecto JT en los superconductores de  $\text{La} - (\text{Ba}, \text{Sr}) - \text{Cu} - \text{O}$  considerando el octaedro de oxígenos alrededor del sitio del cobre.

Para la estructura del octaedro en el superconductor de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  se consideró la que determinaron Jorgensen et al<sup>49</sup> por dispersión de neutrones. Este octaedro se encuentra deformado en la dirección  $c$  de tal manera que el grupo puntual que le corresponde es el  $D_{4h}$ , y no el  $O_h$  como se tiene para el octaedro regular.

Para determinar las posibilidades del efecto Jahn-Teller en esta estructura, fue considerado primero un modelo quasi-molecular y se realizó un cálculo

## 5. Resultados

electrónico del tipo Hückel extendido tomando 9 electrones  $d$  para el cobre ( $Cu^{2+}$ ) y 6 electrones  $p$  para cada uno de los seis oxígenos que rodean al ión de cobre. Nuestro análisis de grupos de los resultados mostró que la función de onda electrónica total no está degenerada y, por lo tanto, no es tampoco un candidato que satisfaga el teorema del JT.

En términos de un modelo iónico, el cobre se considera en un estado doblemente ionizado y, como se sabe, en este caso es un candidato para participar en el efecto Jahn-Teller. Tiene un número impar de electrones en la capa  $d$  que se comporta en parte como un estado dos veces degenerado bajo los grupos  $O_h$  o  $D_{4h}$ . La interacción con las cargas puntuales de oxígeno ( $O^{2-}$ ) que constituyen el octaedro dan la posibilidad de una distorsión JT.

Para obtener la probable deformación JT calculamos los modos normales de vibración de la estructura utilizando constantes de fuerza tomadas de otros materiales usados en cálculos previos. Los modos normales de vibración se calcularon para el cúmulo del octaedro, y los fonones para la estructura completa del  $La_2CuO_4$ . Luego fueron clasificados los eigenvectores de acuerdo con el grupo  $D_{4h}$ . Los resultados del análisis de grupos, sin embargo, mostraron que los modos normales, tal como se calcularon con el modelo usado, no contienen las simetrías que se requieren para una interacción Jahn-Teller.

Así pues, se concluye en este trabajo que en el sistema considerado no existen condiciones para el efecto JT, ni aun con el modelo iónico.

## 3. Efectos de la Oxigenación en Materiales YBCO

Experimentalmente se ha encontrado que muchas de las propiedades de los materiales cerámicos basados en óxidos de cobre, entre los cuales se encuentran los nuevos superconductores de alta  $T_c$ , dependen de su contenido de oxígeno. Así, por ejemplo, en el caso de los compuestos superconductores lantanidos isomórficos al  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , y aún en el caso del compuesto  $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ , el cual no es superconductor, se ha encontrado que todos ellos presentan una transición ortorrómbica-tetragonal al variar su contenido de oxígeno.<sup>9)</sup>

En el caso de los superconductores isomórficos al  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , el contenido de oxígeno  $x$ , el cual puede variarse de manera fácil y reversible entre  $x = 0$  y  $x = 1$  mediante calentamiento en una atmósfera inerte<sup>50)</sup>, influye de manera bastante dramática sobre la temperatura crítica de la transición al estado superconductor. Para valores del contenido de oxígeno en el intervalo  $0 \leq x < 0.66$ , el

## 5. Resultados

compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  tiene una estructura ortorrómbica y es superconductor, ocurriendo la máxima  $T_c = 92 K$  cuando  $x \approx 0.04$ ; pero para valores de  $x$  en el intervalo  $0.66 \leq x \leq 1$ , el compuesto resultante es tetragonal y semiconductor.<sup>51,52)</sup> Dos rasgos característicos de la estructura de este material son los planos constituidos por los átomos de  $Cu(2) - O(2), O(3)$  y las cadenas formadas por los átomos de  $Cu(1) - O(4), O(1)$  (ver figura 5.8). Para  $x = 0$ , los sitios de  $O(1)$  están completamente ocupados y los sitios de  $O(5)$  están vacíos. A medida que el oxígeno es liberado por el material, las vacancias se forman principalmente en los sitios  $O(1)$ , y sólo pequeñas cantidades de oxígeno ( $< 10\%$ ) abandonan los sitios  $O(4), O(2)$  y  $O(3)$ .<sup>53)</sup> La transición tetragonal-ortorrómbica que se observa experimentalmente en este material ocurre cuando  $x \approx 0.66$ , y en tal caso los sitios  $O(1)$  y  $O(5)$  se encuentran igualmente ocupados. Por último, cuando  $x = 1$ , el material tiene una estructura tetragonal en la que los sitios  $O(1)$  y  $O(5)$  se encuentran vacíos.

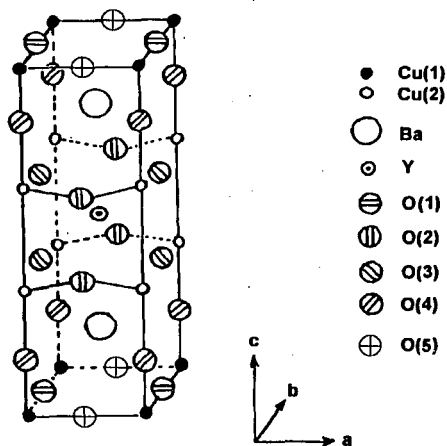


Fig 5.8: Estructura cristalina del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Propiedades como el calor específico, la resistividad eléctrica, la conductividad térmica, la potencia termoeléctrica y las absorciones Raman e infrarojo, han

## 5. Resultados

---

sido estudiadas ampliamente de manera experimental como funciones del contenido de oxígeno para estos materiales. Sin embargo, hasta donde sabemos, no existen muchos estudios teóricos acerca de los efectos de las deficiencias de oxígeno sobre estas propiedades, particularmente en el sentido de las propiedades vibracionales como las densidades de estados fonónicos y la propiedades termodinámicas determinadas por ellas.

Como ya hemos mencionado anteriormente, las propiedades termodinámicas de un cristal, tales como la energía interna y los calores específicos, tienen una contribución importante por parte de las vibraciones de la red. Esta contribución se calcula teóricamente usando la densidad de estados fonónicos del sistema. Debido a ello, si la densidad de estados del material sufre algún cambio en virtud de cualquier imperfección en la red, este cambio debe reflejarse también en las propiedades macroscópicas derivadas de ella.

En los trabajos que describimos a continuación, para los materiales superconductores de  $YBaCuO$ , se estudiaron las modificaciones que tienen lugar en las propiedades, tales como las densidades de estados vibracionales y sus contribuciones a la energía interna y al calor específico, como funciones de las vacancias de oxígeno en los planos de las cadenas de  $Cu - O$ .

En el artículo *Properties of Superconducting Compounds as Function of the Oxygen Content in the Cu-O Chains* (No. 35 de la bibliografía) estudiamos los cambios de la densidad de estados fonónicos y del calor específico con el contenido de oxígeno. El sistema considerado fue una red bidimensional que modela el plano basal de las cadenas de  $Cu - O$  en los compuestos  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Para cada valor de  $x$  se produjo un número de vacancias de oxígeno en posiciones de la red elegidas al azar siguiendo un método de Monte Carlo. La información sobre el material particular considerado se incluyó en el modelo a través de los diferentes parámetros de la red, los cuales se tomaron de compuestos superconductores investigados en nuestros trabajos previos.<sup>27,28)</sup>

Para realizar los cálculos de la densidad de los estados fonónicos como función del contenido de oxígeno  $x$  se construyeron superestructuras convenientes usando un número entero de las celdas primitivas de las parejas  $Cu - O$ . Cada superestructura se construyó con una, y solo una vacancia de oxígeno, de manera que el valor de  $x$  fuese justamente igual al inverso del número total de celdas primitivas. Las densidades de estados fonónicos fueron calculadas, entonces, usando los métodos descritos previamente en el capítulo anterior, construyendo un ensamble estadístico para cada valor del parámetro de vacancia  $x$ . El calor específico se

## 5. Resultados

calculó usando la relación termodinámica

$$C_v = \left( \frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_v$$

donde  $E(T)$  es la energía de la red dada por

$$E(T) = \sum_{b,k} e_b(\mathbf{k}) \left( \frac{1}{2} + f(e_b(\mathbf{k}), T) \right),$$

con  $e_b(\mathbf{k}) = \hbar\omega_b(\mathbf{k})$  y siendo  $f$  la distribución de Bose-Einstein para la energía  $e_b(\mathbf{k})$  y la temperatura  $T$ .

Los resultados de este trabajo, a pesar de que el modelo considerado fue muy simple en cuanto a la dimensión y en cuanto a que representa sólo una parte de la estructura completa del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , mostraron que los fonones del sistema modelo presentan algunas de las características principales que aparecen en el modelo tridimensional con la estructura completa del cristal sin defectos. En particular, se encontró que los átomos de cobre y oxígeno del modelo bidimensional se mueven de la misma manera que los átomos correspondientes de la estructura completa, restringidos al plano basal. Además, los valores específicos calculados con el modelo (Figura 5.9) parecen reproducir los resultados experimentales reportados por Sasaki et al.<sup>54</sup> para algunos materiales superconductores bajo condiciones de campo magnético nulo.

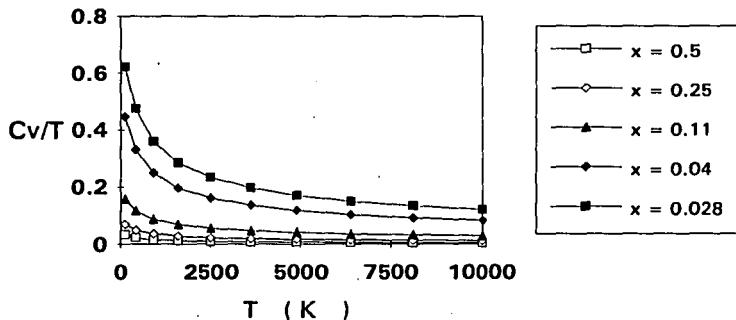


Fig. 5.9: Calor específico del modelo bidimensional de los planos basales para diferentes valores de  $x$ .

## 5. Resultados

En el artículo *Properties of Y - Ba - Cu - O Compounds as Function of the Oxygen Content* (No. 36 de la bibliografía) se consideró nuevamente el compuesto superconductor de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , poniendo énfasis en el plano basal de las cadenas de  $Cu - O$  con diferentes números de vacancias en los sitios del oxígeno. En este caso, sin embargo, el modelo fue uno tridimensional en el que se construyó una supercelda usando 27 celdas primitivas del compuesto de  $YBa_2Cu_3O_7$ . En esta estructura perfecta se generaron vacancias de oxígeno en los planos basales de la superestructura usando una técnica de Monte Carlo, reduciendo luego la matriz dinámica mediante un método del tipo Guyan<sup>25,26)</sup>, y considerando, de esta manera, los planos de las cadenas de  $Cu - O$  como inmersos en un solvente debido al resto de la estructura. Al igual que en el trabajo anterior, la información física relativa al material superconductor modelado se introdujo a través de los diferentes parámetros de la red, los cuales fueron tomados de compuestos superconductores estudiados en trabajos previos. Para el cálculo de las propiedades vibracionales se utilizaron las constantes de fuerza que fueron consideradas por Yépez et al.<sup>29)</sup> para las parejas de átomos  $Cu - O$ ,  $Cu - Cu$  y  $O - O$ . Estas constantes están incluidas en la Tabla 5.1.

Usando los métodos descritos en el capítulo anterior, se calcularon la densidad de los estados fonónicos generalizada, la energía interna total debida a las vibraciones atómicas y el calor específico del sistema modelo. Todas estas propiedades fueron calculadas para diferentes valores del parámetro representante del contenido de oxígeno.

En la figura 5.10 se muestran las gráficas de la densidad de estados generalizada correspondiente a los átomos de cobre y oxígeno de la estructura para los valores  $x = 1.0, 0.8148, 0.5925, 0.4074, 0.1852, 0.0370$  y  $0.0000$ ; y en las figuras 5.11 y 5.12 se muestran las gráficas de las contribuciones del plano basal a la energía interna vibracional y el calor específico a volumen constante, ambos como funciones de la temperatura y del contenido de oxígeno.

En la figura 5.10 podemos observar la forma en que se va incrementando el número de estados vibracionales a medida que se incrementa el contenido de oxígeno. El primer pico grande, que aparece alrededor de los  $21 \text{ meV}$  y que está presente para todos los valores de  $x$  considerados, corresponde a las vibraciones de los átomos de  $Cu$ . Las vibraciones del oxígeno, como puede verse, ocurren en la región de altas energías, con un pico alrededor de los  $68 \text{ meV}$ . En las gráficas se observa claramente que la altura de este pico se incrementa con el contenido de oxígeno. En particular, para  $x = 0$  se observa que el espectro vibracional obtenido presenta algunas de las características principales que se encuentran en la densidad de estados del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$  (véase la figura 5.2).



## 5. Resultados

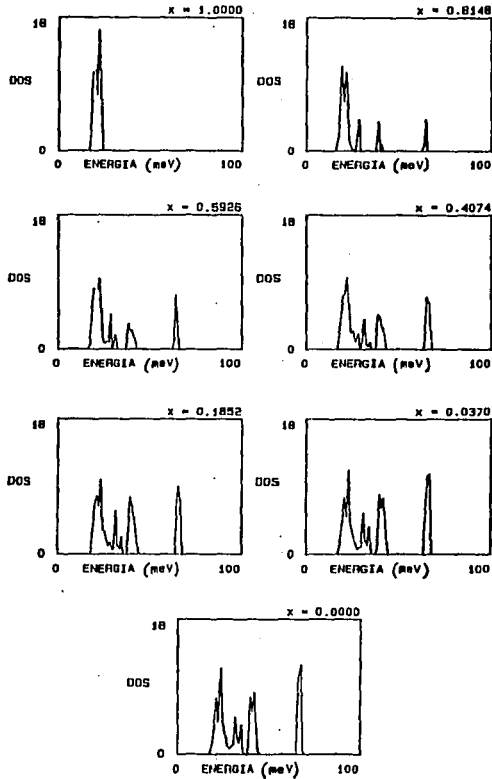


Fig. 5.10: Densidad de estados generalizada en función del contenido de oxígeno.

## 5. Resultados

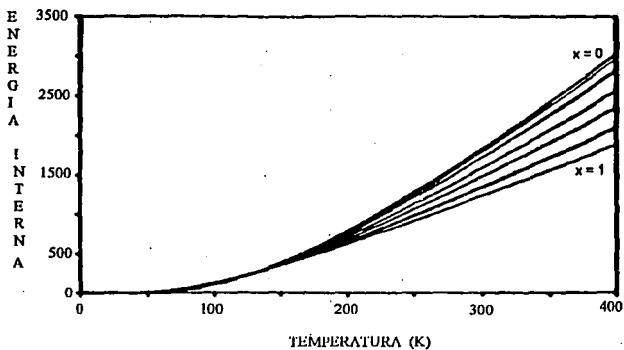


Fig. 5.11: Energía interna vibracional en función del contenido de oxígeno.

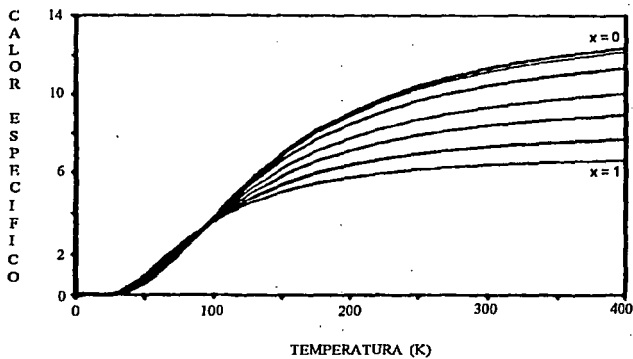


Fig. 5.12: Calor específico vibracional en función del contenido de oxígeno.

## 5. Resultados

---

En las gráficas de las figuras 5.11 y 5.12 observamos principalmente que tanto la energía interna como el calor específico se incrementan con el contenido de oxígeno del sistema. Esto, desde luego, es un resultado físicamente razonable puesto que al incrementar el contenido de oxígeno en la estructura se incrementa también el número de átomos que participan en las vibraciones de la red y, consecuentemente, se incrementan los estados vibracionales del sistema, enriqueciendo el espectro fonónico. Un punto que nos parece particularmente interesante es que, como puede observarse en la gráfica de los calores específicos, las curvas correspondientes a los diferentes valores del parámetro  $x$  poseen un punto de intersección alrededor de los  $95\text{ K}$ . Esto, aunque el modelo no incluye información que pudiera dar una explicación de la anomalía del calor específico que ha sido reportada para los compuestos de  $YBaCuO$  en la temperatura de transición<sup>12)</sup>, es digno de mencionarse ya que el punto de intersección se presenta muy cerca del valor más grande de  $T_c$  que se ha reportado para estos materiales.

Si las vibraciones de los átomos de los planos basales del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  contribuyeran igualmente para una temperatura dada independientemente del contenido de oxígeno  $x$ , ¿qué implicaciones físicas podría tener esto? No lo sé, pero creo que valdría la pena investigar si este punto de intersección subsiste al incluir un mayor número de átomos de la estructura completa en el modelo, ya que entonces aparecerían nuevos estados vibracionales y las curvas del calor específico también se modificarían.

Para terminar, cabe mencionar que los cálculos reportados en estos dos últimos trabajos, acerca de la influencia de las deficiencias de oxígeno sobre las propiedades de los compuestos de  $Y - Ba - Cu - O$ , son importantes porque con ellos hemos propuesto un método para la determinación de las propiedades vibracionales y termodinámicas de los sólidos con defectos puntuales, lo cual aún constituye un problema sobre el que existe poca información en la literatura. La presencia de defectos de diferentes tipos es una característica común de todas las muestras de materiales superconductores que se preparan en todos los laboratorios de investigación, y debido a ello resultan muy importantes todos aquellos estudios teóricos que consideran esta situación. Aunque aquí sólo hemos tratado el caso de estructuras donde los defectos son vacancias, el método propuesto puede utilizarse también para estudiar las propiedades vibracionales de materiales dopados, donde los defectos ocurren por la sustitución de unos átomos por otros.

---

## CONCLUSIONES

---

En este trabajo de tesis hemos resumido los modelos y métodos que hemos venido desarrollando desde 1988 para el estudio de la dinámica de las vibraciones atómicas y para el cálculo de las contribuciones de las vibraciones a las propiedades termodinámicas de los sólidos. Nuestros estudios fueron realizados considerando algunos de los compuestos superconductores con alta temperatura crítica, pero los métodos que desarrollamos pueden aplicarse igualmente a cualquier sólido perfecto o con pequeñas concentraciones de defectos puntuales.

En los estudios que hemos realizado se consideran, por un lado, materiales cuyas estructuras poseen una periodicidad espacial perfecta, y para ellos calculamos los modos normales de vibración y las densidades de estados fonónicos. En particular, para el caso del superconductor  $YBaCu_2O_7$  se desarrolló un modelo de interacción atómica del tipo Born-Huang, proponiendo, además, una metodología para la determinación de las constantes de fuerza involucradas mediante un proceso de ajuste de la densidad de estados fonónicos usando resultados experimentales. El método propuesto resultó suficientemente adecuado para predecir con cierto detalle el espectro vibracional del sistema considerado. También estudiamos las propiedades vibracionales del superconductor  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , para el cual calculamos la densidad total de los estados fonónicos y desarrollamos un método para la determinación de las densidades parciales de estados vibracionales. Con este método fue posible determinar separadamente la contribución de cada una de las especies atómicas involucradas a la densidad de estados total del sistema. La determinación de las constantes de fuerza del modelo de interacción utilizado en estos cálculos se realizó mediante un método del tipo Hückel extendido, obteniéndose resultados que permitieron reproducir aproximadamente la información experimental disponible para algunas de las frecuencias de los modos Raman del sistema.

En este trabajo, desarrollamos también una metodología para la determinación de las propiedades termodinámicas, como la energía interna y los calores específicos, de los diferentes compuestos superconductores aquí considerados. Para el cálculo de estas propiedades se utilizaron los métodos que desarrollamos para la obtención de las densidades de estados vibracionales, junto con algunas técnicas de simulación del tipo Monte Carlo. Otros parámetros térmicos, como la temperatura cinética efectiva, también pueden ser calculados con la metodología que

## 6. Conclusiones

---

desarrollamos.<sup>37)</sup>

Aunque el tema principal de este trabajo de tesis era el estudio de las propiedades vibracionales y termodinámicas de los nuevos materiales superconductores, para algunos de los sistemas considerados se realizaron, además, estudios sobre las posibilidades e intensidades del efecto Jahn-Teller, considerando principalmente aquellos materiales superconductores para los que se presumía que este efecto jugaba un papel relevante en el mecanismo que da lugar a la superconductividad. Nuestros análisis, al respecto, nos permitieron mostrar que en los superconductores de  $Nd-Ce-Cu-O$  y de  $La-Sr-Cu-O$  no existen condiciones para el efecto Jahn-Teller.

Finalmente, desarrollamos también una metodología para el estudio de materiales con pequeñas concentraciones de defectos de Schottky, tales como las vacancias o defectos por sustitución. Con estos métodos estudiamos las propiedades vibracionales de los compuestos superconductores de la familia  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , donde la oxigenación juega un papel importante en relación a la temperatura crítica de la transición al estado superconductor y en la transición tetragonal-ortorrómbica observada en su estructura. Para estos materiales calculamos las densidades de estados fonónicos, totales y parciales, y algunas de las propiedades termodinámicas como funciones de la temperatura y del contenido de oxígeno. El método desarrollado para estos sistemas nos permitió, en particular, determinar el comportamiento de la energía interna y del calor específico a volumen constante del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  para diferentes valores de la oxigenación del material y como funciones de la temperatura. Los resultados obtenidos mostraron que tanto la energía interna como el calor específico se incrementan con el contenido de oxígeno en el sistema. Esto, desde luego, es un resultado razonable puesto que al incrementar el contenido de oxígeno del compuesto, también se incrementa el número de los átomos que participan en los estados vibracionales del sistema.

La metodología antes mencionada fue instrumentada en un paquete de programas de cómputo, suficientemente generales y eficientes, que permiten el estudio de una gran cantidad de sistemas y problemas aparte de los que aquí hemos considerado. En particular, estos métodos podrían ser utilizados también para estudiar las modificaciones que sufren los espectros vibracionales en virtud de los efectos de sustitución en materiales dopados. La metodología y el software que hemos desarrollado, además de los resultados que hemos obtenido para los sistemas particulares estudiados en esta tesis, son algunas de las contribuciones que consideramos interesantes en el trabajo.

Es claro que muchas cosas han quedado pendientes en este largo trayecto

## 6. Conclusiones

---

que he recorrido para la elaboración de esta tesis. Hubiera sido interesante, por ejemplo, repetir los cálculos para la determinación de las densidades de estados de los materiales  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  usando la estructura completa, ahora que contamos con mejores recursos de cómputo. Esto nos hubiera permitido, además, estudiar las modificaciones que sufren las densidades de estados en función del tamaño de las superceldas y en función del ordenamiento de los oxígenos en los planos basales.

Esto es así, siempre se nos quedan cosas en el tintero. A medida que uno va avanzando en las investigaciones siempre surgen nuevas ideas y nuevas preguntas para explorar, de tal suerte que cada uno de nuestros proyectos podría extenderse infinitamente en el tiempo si no existe alguien con la suficiente experiencia para decidir cuando debe darse por terminada una etapa de los estudios. En lo que a mi concierne, creo sinceramente que de no haber contado con la dirección y el apoyo del Dr. Alipio Calles, a quien considero tan buen maestro como amigo, difícilmente habría yo sabido cómo superar muchas de las dificultades que se presentaron y cuando dar por terminado este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick. *Introduction to Superconductivity*. Second Edition, Pergamon Press, 1978.
2. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986), 189.
3. J.G. Bednorz, M. Takashige, and K.A. Müller, *Europhys. Lett.* **3** (1987), 379.
4. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 908.
5. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
6. P. Brüesch and W. Bührer, *Z. Phys. B* **70** (1988), 1.
7. G. Busch and H. Schade, *Lectures on Solid State Physics, International Series in Natural Philosophy*, Vol. 79, Pergamon Press, N. Y. 1976. pp. 43-105.
8. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 1863.
9. M. E. López-Morales, D. Ríos-Jara, J. Tagüeña, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezinge, V. Y. Lee, E. M. Engler, and P. Grant, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 6655.
10. Z. Iqbal, S. W. Steinhauser, A. Bose, N. Cipollini, and H. Eckhart, *Phys. Rev. B* **36** (1987), 2283.
11. R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 2340.
12. S. Katano, T. Matsumoto, A. Matsushita, T. Hatano, S. Funahashi, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 2009.
13. G. Burns, F. H. Dacol, P. Freitas, T. S. Plaskett, and W. König, *Solid State Commun.* **64** (1987), 471.
14. M. Stavola, D. M. Krol, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshing, J. V. Waszczak, and S. G. Kosinski, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 287.
15. M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927), 457.
16. F. London and R. Eisenshitz, *Z. Physik*, **80** (1930), 491.

## 7. Bibliografía

---

17. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, 1954.
18. H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, **11** (1939), 1.
19. E. Madelung, *Z. Physik*, **11** (1910), 898.
20. H. M. Evjen, *Phys. Rev.*, **39** (1932), 675.
21. B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **112** (1958), 90.
22. Ver referencia 7, pp. 106-112.
23. S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific and Technical, U. K., 1989.
24. N. E. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*, Graduate Student Series in Physics, Ed. D. F. Brewer, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987.
25. R. J. Guyan, *AIAA Journal*, Vol. 3 (1965).
26. J. Argyris y H. P. Mlejnek, *Dynamics of Structures, Texts on Computational Mechanics*, Vol. V. North-Holland, 1991.
27. A. Calles, E. Yépez, A. Salcido, J. J. Castro and A. Cabrera. Normal Modes of Vibration in High Tc Superconductors. A Pictorial View. *Progress in High Temperature Superconductivity*, **5** (1988), 167.
28. A. Calles, E. Yépez, A. Salcido, J. J. Castro and A. Cabrera. A Theoretical Analysis of Phonon Spectra in High Tc Superconductors. *Physica C* **153-155** (1988), 198.
29. E. Yépez, A. Calles, J. J. Castro, A. Cabrera and A. Salcido. A Theoretical Phonon Calculation in the  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  Superconductor. *Physica C* **162-164** (1989), 1497.
30. A. Calles, E. Yépez, J. J. Castro, A. Salcido and A. Cabrera. Partial Phonon Density of States in the  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  Superconductor. *Progress in High Temperature Superconductivity*, **26** (1990), 63.
31. A. Calles, E. Yépez, A. Salcido, J. J. Castro and A. Cabrera. Analysis of Jahn-Teller Distortions in  $YBa_2Cu_3O_7$  Compound. *Progress in High Temperature Superconductivity*, **5** (1988), 279.
32. A. Calles, E. Yépez, J. J. Castro, A. Salcido, A. Cabrera, R. Gómez, S. Aburto, V. Marquina, M. L. Marquina, M. Jimenez and R. Escudero. Jahn-Teller Calculations for  $CuO_4$  and  $FeO_4$  Clusters in the



## 7. Bibliografía

---

- $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_{4-6}$  Superconductor. *Hyperfine Interactions*, **66** (1991), 429.
33. A. Calles, E. Yépez, J. J. Castro, A. Salcido, A. Cabrera, R. Gómez, S. Aburto, V. Marquina, M. L. Marquina, M. Jimenez and R. Escudero. Jahn-Teller Effect in the  $Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-y}Fe_yO_{4-z}$  Superconductor. En: *High Temperature Superconductors*, Ed. P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., 1991. pp. 243-251.
  34. A. Calles, A. Cabrera, F. Ramos-Gómez, E. Yépez, J.J. Castro and A. Salcido. Jahn-Teller effect in the La-Sr-Cu-O Superconductor. *Physica C* **185-189** (1991), 1553.
  35. A. Salcido and A. Calles. Properties of Superconducting Compounds as a Function of the Oxygen Content in the Cu-O Chains. *Progress in High Temperature Superconductivity*, **26** (1991), 115.
  36. A. Salcido and A. Calles. Properties of Y-Ba-Cu-O Compounds as Function of the Oxygen Content. En: *High Temperature Superconductors*, Ed. P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
  37. J.J. Castro, E. Yépez, A. Cabrera, F. Ramos-Gómez, A. Calles and A. Salcido. High Frequency Vibrations in the YBaCuO Superconductor. *Physica C* **185-189** (1991), 1729.
  38. E. Yépez, A. Calles, A. Cabrera, J. J. Castro and A. Salcido. Superconducting Properties of a Gas of Fermions in 2 and 3 Dimensions. *Physica C* **162-164** (1989), 1495.
  39. J. J. Rhyne, D. A. Neumann, J. A. Gotaas, F. Beech, L. Toth, S. Lawrence, S. Wolf, M. Osofsky and D. U. Gubser, *Phys. Rev. B*, **36** (1987), 2294.
  40. F. Izumi et al., *Jpn. J. Appl Phys.*, **26** (1987), L649.
  41. M. S. Hybertsen and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1661.
  42. J. M. Tarascon et al., *Phys. Rev. B* **37** (1988), 9382.
  43. M. Stavola et al., *Phys. Rev. B* **38** (1988), 5110.
  44. J. Prade et al., *Phys. Rev. B* **39** (1989), 2771.
  45. N. Lustig, J. S. Lannin, J. M. Carpenter and R. Hasengawa, *Phys. Rev. B* **32** (1985), 2778.
  46. Y. Ishii and T. Fujiwara, *J. Phys. F* **10** (1980), 2125.
  47. T. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337** (1989), 345.

## 7. Bibliografía

---

48. E. Clementi and C. Roetti, *Nuclear Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 14, Academic Press, New York, 1974. p. 178.
49. J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 1024.
50. J. M. Tarascon et al., *Phys. Rev. B* **36** (1987), 226.
51. J. M. Tarascon et al., *Phys. Rev. B* **35** (1987), 7115.
52. H. Takagi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987), L320.
53. J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **36** (1987), 3608.
54. T. Sasaki et al. *Physica C* **156** (1988), 395.

APÉNDICE A

ARTÍCULOS PUBLICADOS

# HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

Vista Hermosa, Mor., México 10-15 January 1988

**Editors:**

J. Heiras  
R. A. Barrio  
T. Akachi  
J. Tagüena

*Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México, México.*

 **World Scientific**  
Singapore • New Jersey • Hong Kong

## NORMAL MODES OF VIBRATION IN HIGH $T_c$ SUPERCONDUCTORS A PICTORIAL VIEW

A. CALLES<sup>1</sup>, E. YEPEZ<sup>1,2</sup>, A. SALCIDO<sup>1</sup>, J.J. CASTRO<sup>3</sup> AND A. CABRERA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Post. 70-646,  
04510 México D.F., MEXICO.

<sup>2</sup> On sabbatical leave from ESMF, IPN. (supported in part by CONA).

<sup>3</sup> Depto. de Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Post. 14-740,  
México D.F., MEXICO

### Introduction.

The recent discovery of high critical temperature superconductivity in oxide perovskites [1,2] has made necessary to review many of the physical mechanisms that could be responsible for superconductivity [3,4]. One of the main ingredients in any theoretical formulation is the proper knowledge of the lattice vibration characteristics of these complex structures.

The aim of the present work is to give some insight into the properties of the phonon spectrum on high  $T_c$  superconductors, that could serve as a starting point for the construction of theoretical models that could explain this new phenomenon. We present the results of a standard lattice dynamics calculation for the structure  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

Our model is a standard Born-Huang [5] model with a central potential for each pair of atoms in the harmonic approximation considering interactions up to second nearest neighbours. The force constant parameters are adjusted for the best possible fitting to the experimental phonon density of states reported by Rhyne et al [6].

The novelty of the present work is the versatility of the computer program that allows to determine the phonon dispersion relation for any structure with different potential for each species, whose only limitation is the memory and time facilities of the available computer and also the simulation on a personal computer (PC) of the lattice vibration giving a pictorial view of the phonon characteristics of the systems.

### Phonon spectra of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compound.

The energies corresponding to the normal modes of vibration were calculated by solving the eigenvalue problem

$$\sum_r (B_{nr, \kappa} - E_{b\kappa} \delta_{nr}) C_{rb, \kappa} = 0, \quad (1)$$

where

$$B_{nr, \kappa} = \sum_j V_{nr} (|R_i - R_j|) e^{i\kappa \cdot (R_i - R_j)}$$

and  $V_{nr}(|R_i - R_j|)$  is the interaction potential between the particles  $n$  and  $r$  located at points  $R_i$  and  $R_j$ ;  $E_{b\kappa}$  is the energy corresponding to the  $b$  branch and the wave vector which is defined in the first Brillouin zone.

The equilibrium position for the structure of  $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  is the one determined by Izumi et al. [7].

The phonon spectra is determined by solving equation (1) for several  $\kappa$  values randomly selected in the first Brillouin zone until we reach approximately 20,000 states.

The theoretical calculation of the phonon density of states (DOS) is straightforward through the definition

$$g(\omega) = (2\pi)^{-3} \sum_b \int \delta(\omega - \omega_b(\kappa)) d\kappa \quad (2)$$

The force constant parameters are determined by comparing the theoretical DOS with the experimental one as reported by Rhyne et al. [6].

The theoretical result for the phonon DOS as a function of the energy is compared with the experimental result in Fig. 1 [6]. It is worth mentioning that the experimental curve was obtained from analysis of inelastic neutron scattering data using the incoherent approximation. As can be seen from this figure the theoretical curve shows at low energies the typical  $\omega^3$  dependence for a 3D system, it also predicts the small shoulder at 12 meV and also the peak at 20 meV, however from 40 to 45 meV the spectrum has a gap which does not appear experimentally. The peak at 70 meV is also reproduced and in general the structure above 70 meV has a good resemblance to the experimental spectrum

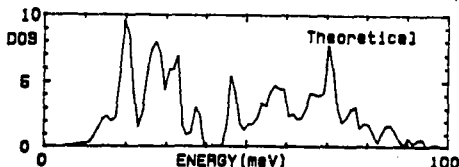


FIG. 1 (a)

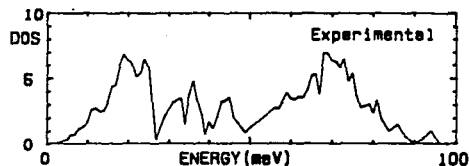


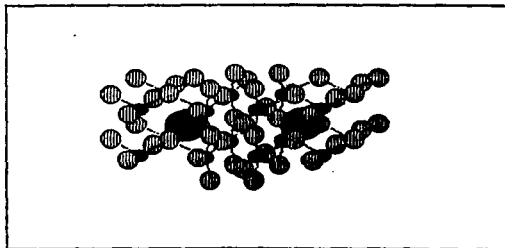
FIG. 1 (b)

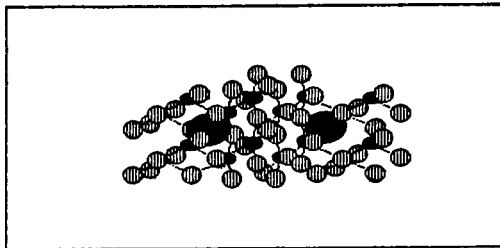
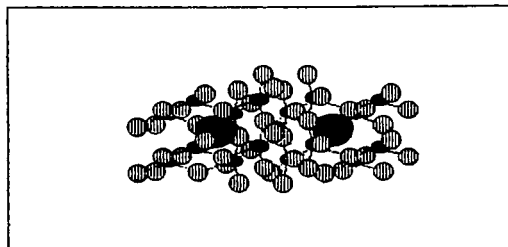
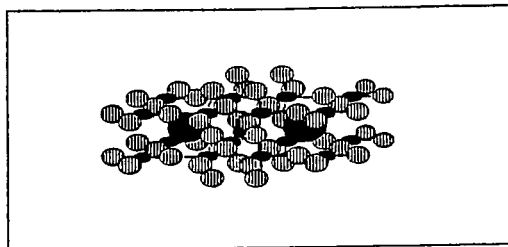
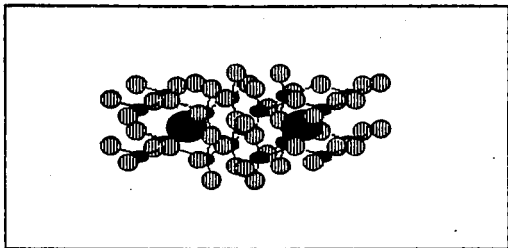
#### A pictorial view of the lattice vibration.

With the purpose of getting some physical insight about how the different ions are moving in each mode we simulated the normal modes of vibration in a microcomputer. This was done for both the point group and space group symmetries, "seeing" the molecular vibration and the phonon in branch  $b$  and wave vector  $\kappa$ .

As an example we show in Fig. 2 a sequence of pictures as a function of time corresponding to the mode  $\omega = 388 \text{ cm}^{-1}$ . This mode has been associated with a Raman mode [8].

This simulation has allowed us to identify the motion of the different O and Cu ions in several modes. In particular we can mention the phonons corresponding at 20 meV and 70 meV, the pictorial view shows how these modes are dominated by oxygen vibration which is in agreement with some authors [6,8].





We would like to acknowledge R. Escudero, R. Barrio and T. Akachi (IIM - UNAM) for useful discussions concerning this work.

#### References

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys. B* 64, 189 (1986)
- [2] C.W. Chu, D.H. Hor, P.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang and Y.Q. Wang *Phys. Rev. Lett.* 58, 405 (1987)
- [3] H. Kamimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L627 (1987)
- [4] E.M. Engler, IBM Research Report RJ 5723 (57702), July 1987.
- [5] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices*, Oxford Univ. Press N.Y. (1954).
- [6] J.J. Rhyne et al. *Phys. Rev. B* 36 (1987) 2294.
- [7] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 L649 (1987).
- [8] M. Stavola, D.M. Krol, W. Weber, S.A. Sunshine, A. Jayaraman, G.A. Kourklis, R.J. Cava and E.A. Rietman, *Phys. Rev. B* 36, 850 (1987).

## A THEORETICAL ANALYSIS OF PHONON SPECTRA IN HIGH T<sub>c</sub> SUPERCONDUCTORS

A. CALLES<sup>1</sup>, E. YEPEZ<sup>1</sup>\*, A. SALCIDO<sup>1</sup>, J.J. CASTRO<sup>2</sup> and A. CABRERA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Depto. Física, Fac. Ciencias, UNAM, Apdo. Post. 70-040, 04510 México D.F.

<sup>2</sup> Depto. Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Post. 14-740, México D.F.

The normal modes of vibration of the superconductors Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and related compounds are calculated using the harmonic approximation. The conditions for the Jahn-Teller effect and its influence on the phonon density of states are analysed.

### 1. INTRODUCTION

The discovery of high T<sub>c</sub> superconductors (1) has brought intense theoretical efforts to determine the physical mechanisms responsible for this new phenomenon. It is the aim of this work to give some insight into the properties of the phonon spectrum that could serve as a starting point for the construction of theoretical models. We present the results of a lattice dynamics calculation for the compound YBaCuO in its superconducting structure. Our model is a standard Born-Huang model in the harmonic approximation (2) considering interactions up to second nearest neighbours, adjusting the force constant parameters to obtain the best possible fitting to the experimental phonon density of states (DOS) reported by Rhyne et al (3). The normal modes of vibration for both the point and space group are calculated and the movement of the ions are simulated in a PC computer where the Raman and infrared active modes can be directly identified. We also present a theoretical Jahn-Teller (J-T) analysis for the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> structure determining the circumstances under which this effect exists.

### 2. PHONON DENSITY OF STATES

The theoretical calculation of the phonon density of states is determined through the definition

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_b \int \delta(\omega - \omega_b(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (1)$$

where the frequencies  $\omega_b(\mathbf{k})$  are determined through the solution of the dynamic matrix,  $b$  stands for branch and  $\mathbf{k}$  for the wave vector. The  $\mathbf{k}$  vectors for the computation in eq. (1) were selected randomly in the first Brillouin zone. Figure 1 shows the result of the theoretical DOS for the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> structure where, for the sake of comparison, we also present the experimental result as reported by Rhyne et al (3).

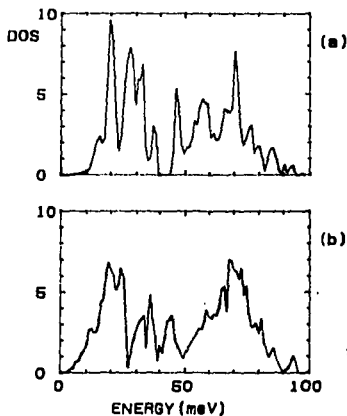


FIGURE 1  
Density of states for Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. (a) Theoretical result. (b) Experimental result as reported by Rhyne et al (3).

As can be seen from figure 1, the theoretical result reproduces some of the main features of the experimental curve: the two large peaks at 20 and 70 meV; the small shoulder at 14 meV; and the general behaviour at high energies. Nevertheless we obtain a theoretical gap that is not present in the experiment.

\* On sabbatical leave from ESFM, IPN. Supported in part by COFAA.

### 3. INFLUENCE OF THE JAHN - TELLER DISTORTION ON THE DOS

The Jahn-Teller effect causes a structural deformation of the lattice when an atom in a crystal having a degenerate electron state moves from its original position in the lattice lowering the symmetry and breaking the degeneracy (4). The requirements for J-T effect in a crystal are : a) to have a degenerate electron state within a specific coordination defined by the neighbour atoms, and b) the existence of a non symmetrical vibrational mode, corresponding to the structure defining the coordination, which couples with the degenerate electron state. The electronic states must be classified according to the coordination defined by the point symmetry group (5).

The coordination of the  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  structure around Y atom is associated with the Pmmn ( $D_{2h}$ ) point group, which has no degenerate irreducible representations. Therefore around Y and Ba atoms there is no J-T effect. The coordination defined by the O atoms around Cu(1) in the plane of the vectors b and c is the  $D_{4h}$  group. This group has four one-dimensional and one two-fold degenerate irreducible representations. The Cu(1) can enter with valence  $2^+$  or  $3^+$  which means, respectively, one or two holes in the  $d$ -shell. The two-fold degenerate representation is contained in the decomposition of the  $t = 2$  representation of  $O(3)$  in  $D_{4h}$ ; therefore, the electronic state of the  $d$  electron within the square defined by the oxygen atoms is two-fold degenerate, and since we have two-fold degenerate normal modes of vibration, the structure along the Cu(1) in the b-c plane must change from square to rhombic. Hence the Jahn-Teller theorem predicts that the structure of  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  must be slightly deformed in the b-c plane around the chains of Cu(1). This result is in agreement with the structure determined by neutron diffraction data (6) for the orthorhombic phase. Therefore, a plausible explanation for the experimental observed distortion could be the J-T effect. For the coordination defined by the eight oxygens (O(2) and O(4)) and now the Y ( $3^+$ ), the associated point group is  $D_{4h}$  and around the possibility of having the Jahn-Teller effect depends on which electronic states are empty ( $d$  or  $s$ ).

With the purpose of predicting the changes that the Jahn-Teller effect could induce in the physical properties of the structure, we calculate the phonon density of states for a structure without deformation (tetragonal). The result is shown in figure 2 and it must be compared with the result presented in figure 1 which corresponds to the Jahn-Teller deformed structure in the b-c plane (orthorhombic). As can be seen the DOS for the ideal non-deformed structure compares less favourable.

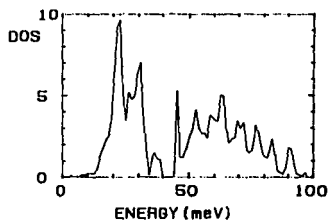


FIGURE 2

Calculated phonon DOS for an ideal non-deformed structure.

### 4. CONCLUSIONS

The present work shows how the results of a dynamic matrix calculation based on the Born - Huang model with central interaction is capable of reproducing the main features of the phonon density of states for the  $YBaCuO$  compounds. It also allows the calculation of the phonon spectrum of the structure, and with the help of the pictorial view for the lattice movements adapted for a PC computer, it facilitates the analysis of Raman and infrared active modes. On the other hand, the results of a J-T analysis, although not yet conclusive, give a good insight into the possible mechanism responsible for the structural deformations observed in high  $T_c$  superconductor materials.

### ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge helpful discussions with R. Escudero and R. Barrio from the IIM-UNAM.

### REFERENCES

- (1) J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* 64B (1986) 180.
- (2) M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, New York, 1954).
- (3) J.J. Rhyne et al. *Phys. Rev. B* 36 (1987) 2294.
- (4) H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* 161 (1937) 220. H. Kamimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L627.
- (5) R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals* (Wiley Interscience, New York, 1972).
- (6) F. Izumi et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L649.



TABLE 2

Exp. Raman <sup>a</sup>	A <sub>1g</sub>	B <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	A <sub>2u</sub>	B <sub>2u</sub>	E <sub>u</sub>
—	87		36	126		59
120	177		112	225		182
—	242		205	307		270
295	321	428	343	332	396	343
462	424		380	462		380
625	533		428	527		470
			654			660

<sup>a</sup> Taken from Stavola et al<sup>6</sup>. All frequencies in  $\text{cm}^{-1}$ .

corresponding to the 42 optical modes. The few experimental Raman frequencies are also shown in this Table. Similar calculations<sup>7</sup> using force constants determined from different assumptions found Raman frequencies very much alike to the ones determined here.

The calculated phonon density of states (DOS) is shown in Fig. 1. As can be seen, the plot shows four mayor features; the first at  $75 \text{ cm}^{-1}$  comes from the modes where the Bi atoms have large displacements, the second peak at  $190 \text{ cm}^{-1}$  is mainly due to the Sr motions, the peaks centered at  $330 \text{ cm}^{-1}$  are due to the Ca and Cu atoms and finally in the higher frequencies at  $450\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  the O atoms are the ones more strongly vibrating.

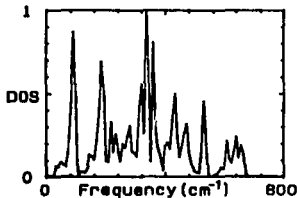


FIGURE 1

The normal modes of vibration calculated in this work are similar to other calculations. The force constants corrected through molecular calculations work well in order to predict the few Raman experimental modes reported at 120, 295, 462 and  $625 \text{ cm}^{-1}$ . The global phonon DOS spectrum has similarities to that of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound, showing interesting features at  $75, 190, 300$  and  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank M. L. Marquina who helped us in the preparation of this manuscript.

## REFERENCES

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B64 (1986) 189.
2. J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
3. B. Bartlog et al., Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2333. Hong-juan Ye et al., Phys. Rev. B36 (1987) 8802.
4. J.M. Tarascon et al., Phys. Rev. B37 (1988) 9382.
5. M.S. Hybertsen and L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1661.
6. M. Stavola et al., Phys. Rev. B38 (1988) 5110.
7. J. Prade et al., Phys. Rev. B39 (1989) 2771.

A THEORETICAL PHONON CALCULATION IN THE  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  SUPERCONDUCTOR

E. YEPEZ<sup>1\*</sup>, A. CALLES<sup>2\*</sup>, J.J. CASTRO<sup>3</sup>, A. CABRERA<sup>2\*</sup> and A. SALCIDO<sup>2\*</sup>

1 Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, Apdo. Postal 75-702, 07738 México, D.F.

2 Depto. Física, Fac. Ciencias, UNAM, Apdo. Postal 70-646, 04510 México, D.F.

3 Depto. Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Postal 14-740, México, D.F.

The normal modes of vibration of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  superconducting material (with  $T_c$  near 85 K) are calculated within the harmonic approximation. The theoretical group analysis of the normal modes and the phonon density of states are reported.

The discovery of the high  $T_c$  superconducting materials<sup>1</sup> has motivated a lot of theoretical work trying to understand the mechanisms of high temperature superconductivity. The electron-phonon interaction, such as considered in the BCS theory<sup>2</sup>, does not seem to be enough to produce the superconducting state in the new materials. However, there is experimental evidence to believe that some features of the BCS superconductors are also shared by the new compounds. For instance, a small isotopic effect and the typical energy gap are examples of these experimental results<sup>3</sup>, and they seem to indicate that electron-phonon interaction is at least part of the mechanism responsible for the high temperature superconductivity. Hence the study of the vibrational properties of these new materials is relevant as a previous step for trying to understand the superconducting behaviour in these ceramic materials. This paper presents a theoretical calculation of the phonon spectrum for the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  high  $T_c$  (85 K) superconducting compound.

The phonon spectrum was obtained by solving the dynamic matrix for the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  tetragonal structure, which is characterized by the  $D_{4h}$  group. The equilibrium position for the

ions were taken from the work of Tarascon et al.<sup>4</sup> and the unit cell as suggested by Hybertsen and Mattheiss<sup>5</sup>. The calculation was made within the harmonic approximation considering interactions up to the second nearest neighbours. The force constants, shown in Table 1, were determined from the ionic Coulombic interaction modified by the electronic clouds estimated from an extended Hückel calculation.

TABLE 1

Atoms	Force Constants (Kdyn/cm)
Cu-O(1)	127
Bi-O(2)	125
Ca-O(1)	32
Sr-O(1)	53
Sr-O(3)	45
Cu-O(3)	129
Bi-O(3)	119
O(1)-O(1)	18

The group theoretical analysis of the normal modes of vibration was done at the  $\Gamma$  point with the  $D_{4h}$  point group. We report in Table 2 the frequencies and the irreducible representation

\* Supported in part by COFAA.

\* Partially supported by PUSCATT-UNAM and CONACYT, México.

# CERAMIC SUPERCONDUCTORS

14 — 17 January 1990, Cocoyoc, Morelos, Mexico

**Editors****J A Cogordan****E Sansores****T Akachi****A A Valladares***Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico*A. Calles<sup>1\*</sup>, E. Yépez<sup>2\*</sup>, J. J. Castro<sup>3</sup>, A. Salcido<sup>1\*</sup> and A. Cabrera<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Post. 70-646, 04510 México D.F. Méx.<sup>2</sup>Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, 07738 México D.F. Méx.<sup>3</sup>Depto. Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Post. 14-740, 07340 México D.F.

Using the harmonic approximation we calculated the vibrational spectrum for the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  superconductor. We present the group theory classification of the normal modes of vibration, the partial density of states for each species and the generalized phonon density of states.

**INTRODUCTION**

Recently high critical temperature superconductivity has attracted considerable attention and a lot of work has been done; however, a proper understanding of the physical properties of this phenomenon is still far away. One of the main questions to be answered is the role played by the electron-phonon interaction. In this respect it is essential to have a good understanding of the behaviour of the crystal lattice in the superconducting phase, therefore a theoretical calculation of the phonon states is an important ingredient in the theoretical framework of high  $T_c$  superconductors.<sup>1</sup>

Up to now there is not enough experimental information that could give a unique answer to the problem of vibrations and different sets of force constants give similar general properties of the phonon spectra.<sup>2</sup> It is therefore important to compare the fine theoretical predictions with the experimental results obtained from neutron inelastic scattering<sup>3</sup> and Raman and infrared spectroscopy.<sup>4</sup> In this work we present the result of a theoretical calculation of the normal modes of vibration of the superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . The eigenvalues and eigenvectors obtained from the solution of the dynamic matrix are used to construct the partial and generalized phonon density of states.

\* Partially Supported by PUSCATT-UNAM.

- Supported in part by COFAA-IPN.

## PHONON FREQUENCIES

The phonon states were calculated by solving the dynamic matrix for the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  tetragonal structure as reported by Tarascon et al.<sup>5)</sup> with the unit cell suggested by Hybertsen and Mattheiss<sup>6)</sup>. The associated point symmetry group is the  $D_{4h}$  and the calculation was made within the harmonic approximation assuming the rigid ion model where interactions up to second nearest neighbours were taken into account. The force constants used in the Cu-O bonds were taken from those used in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound. The unknown first nearest neighbours force constants were computed from the Coulombic interactions between the ions, modified by the electronic clouds that were obtained from an extended Hückel molecular calculation in a restricted structure of the ions.<sup>7)</sup> The force constants for second nearest neighbours interactions were taken as the constants for the first nearest neighbours divided by the third power of the distance in the equilibrium positions.

Once the eigenfrequencies and the eigenvectors are obtained the group theory analysis of the normal modes of vibration in the  $\Gamma$  point can be done, and the analysis of each vibration is performed. Table 1 shows the relevant force constants and Table 2 the frequencies in the  $\Gamma$  point for the 42 optical modes; we also show the symmetry classification for each mode. Similar calculations with different assumptions for the force constants produce Raman frequencies very similar to the ones reported here.<sup>4)</sup>

Table 1. Relevant force constants for the unit cell.

Bonding	Force Constants (Kdyn/cm)
Cu-O(1)	127
Bi-O(2)	125
Ca-O(1)	32
Sr-O(1)	53
Sr-O(3)	45
Cu-O(3)	129
Bi-O(3)	119
O(1)-O(1)	18

Table 2. Frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the optical modes classified according to the  $D_{4h}$  group.

Exp. Raman <sup>a</sup>	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
—	87		36	126		59
120	177		112	225		182
—	242		205	307		270
295	321	428	343	332	396	343
462	424		380	462		380
625	533		428	527		470
			654			660

<sup>a</sup> Taken from Stavola et al.<sup>8)</sup>. All Frequencies in  $\text{cm}^{-1}$ .

## PHONON DENSITY OF STATES

The computation of the density of states was made by solving the dynamical matrix for several values of the wave vector  $\underline{k}$  chosen randomly in the first Brillouin zone. The comparison with the inelastic neutron scattering experiments is made through the equation connecting the generalized density of states with the inelastic neutron coherent scattering<sup>9)</sup>

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = A \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{m_i} e^{-2W_i(\omega)} \frac{n(\omega)+1}{\omega} \cdot g_i(\omega) \quad (1)$$

where  $A$  is a scale factor defined by the scatter,  $c_i$  is the concentration of the  $i$  species in the unit scatter,  $\sigma_i$  and  $m_i$  the coherent cross section and mass of the  $i$  species, respectively,  $W_i(\omega)$  is the Debye-Waller factor of the atoms of kind  $i$ ,  $n(\omega)$  is the Bose occupation number, and  $g_i(\omega)$  is the eigenvector-weighted density of states of each species. The Debye-Waller factor can be neglected at low temperature. In equation (1) it is assumed that the averaged polarization factor  $\langle \hat{Q}_i \cdot \hat{c}_i \rangle$  can be approximated to a constant value for all the frequencies and for all polarizations  $c_i$ ,  $\hat{Q}_i$  is the momentum transfer to or by the neutron; the right hand side of equation (1) is the generalized PDOS.<sup>10)</sup>

For the partial density of states  $g_i(\omega)$  we follow the definition of Ishii and Fujivara<sup>11)</sup> and we computed the PDOS in the diagonal matrix representation.

The partial densities are shown in Figure 1 for the relevant atoms in the unit cell and in Figure 2 is shown the generalized PDOS.

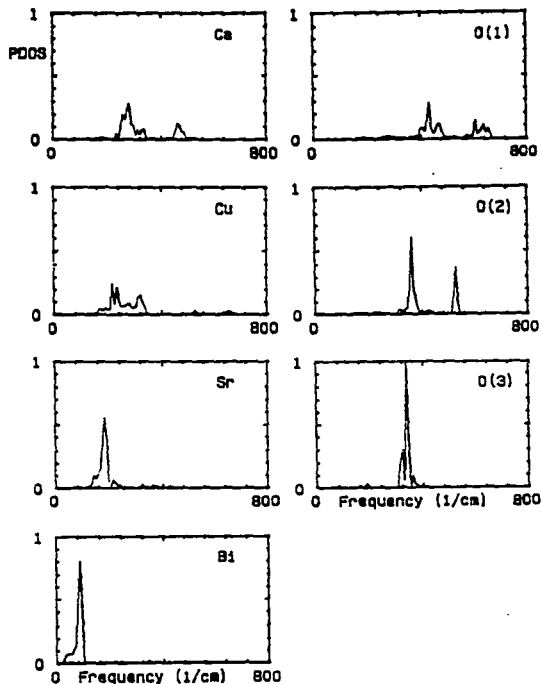


Figure 1. Partial phonon density of states for each species in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  compound. The scales are the same for all plots.

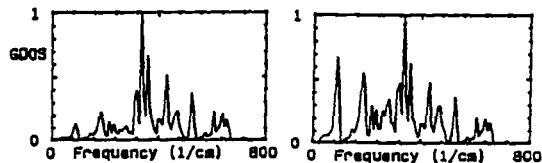


Figure 2. (a) Weighted generalized density of states and (b) total naked density of states.

#### CONCLUSIONS

The results of our calculations presented here show a strong resemblance of the phonon properties between the  $\text{BiSrCaCuO}$  and  $\text{YBCO}$  superconductors, in particular we may mention the existence of well defined bands in the phonon density of states according to their mass. Unfortunately due to the lack of experimental GDOS it was not possible to make a comparison in order to test our predictions.

#### REFERENCES

1. J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
2. R. Feille, Physica C **159**, 1 (1989).
3. B. Renker, F. Gompf, E. Gering, D. Ewert, H. Rietschel and A. Dianoux, Z. Phys. B. **73**, 309 (1988).
4. J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette, V. Schröder and W. Kress, Phys. Rev B **39**, 2771 (1989).  
H.C. Gupta, Physica C **157**, 257 (1989).
5. J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. Mckinnon, G.W. Hull, M. Giroud, and D.M. Hwang, Phys. Rev. B **37**, 9382 (1988).
6. M.S. Hybertsen and L.F. Mattheis, Phys. Rev. Lett **60**, 1661 (1988).

7. E. Yépez, A. Calles, J.J. Castro, A. Cabrera, A. Salcido, *Physica C* 162-164, 1497 (1989).
8. M. Stavola, D.M. Krol, L.F. Schneemeyer, S.A. Sushine, R.M. Fleming, J.V. Waszczak and S.G. Kosinski, *Phys. Rev. B* 38, 5110 (1988).
9. C.K. Loong, P. Vashishta, R.K. Kalia, M.H. Degani, D.L. Price, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, B. Dabrowski, A.W. Mitchell, D.R. Richards and Y. Zheng, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2628 (1989).
10. N. Lustig, J.S. Lannin, J.M. Carpenter and R. Hasegawa, *Phys. Rev. B* 32, 2778 (1985).
11. Y. Ishii and T. Fujiwara, *J. Phys. F* 10, 2125 (1980).

# HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS.

Vista Hermosa, Mor., México 10-15 January 1988

**Editors:**

J. Heiras  
R. A. Barrio  
T. Akachi  
J. Tagüeña

*Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México, México.*

## ANALYSIS OF JAHN-TELLER DISTORTIONS IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ COMPOUND

A. CALLES<sup>1</sup>, E. YEPEZ<sup>1,2</sup>, A. SALCIDO<sup>1</sup>, J.J. CASTRO<sup>3</sup> AND A. CABRERA<sup>1</sup>

1 Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Post. 70-646  
04510 México D.F., MEXICO.

2 On sabbatical leave from ESFM, IPN. (supported in part by COFAA).  
3 Depto. de Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Post. 14-740,  
México D.F., MEXICO.

### ABSTRACT

With the purpose of making a theoretical prediction of the importance the Jahn-Teller effect has in the high  $T_c$  superconducting perovskite compounds, we present a group theoretical analysis that allows to predict the systems where this effect may play an important role.

We also present a comparative analysis of the calculated phonon spectra coming from a Jahn-Teller deformed structure and a non-deformed one.

### Introduction.

The discovery of high  $T_c$  superconductors [1] has brought up a lot of theoretical work trying to explain the possible mechanisms governing this new phenomenon, since the classical BCS [2] theory has found difficulties to explain all the properties of the new superconductors.

In BCS theory the formation of Cooper pairs depends on the number of carriers contributing to the superconducting state and on the interaction of this electrons with the phonons. This dependence is given by the relation

$$T_c = \theta_D \exp(-1/\lambda) \quad (1)$$

$$\lambda \approx N(E_F) V_{ep} \quad (2)$$

where  $\theta_D$  is the Debye temperature,  $N(E_F)$  is the density of states at the Fermi energy (number of carriers involved in superconductivity), and  $V_{ep}$  is the electron-phonon interaction.

Hence, within BCS theory, higher  $T_c$  might be possible if the electron-phonon interaction and the density of states at the Fermi level could be further enhanced.

Bednorz and Müller [1] suggested the polaron formation involving the Jahn-Teller effect [3] as a possible mechanism for enhancing the electron-phonon interaction.

In the present work we study the superconducting structure of  $YBa_2Cu_3O_7$ , within the Jahn-Teller framework finding the situations where this effect exist.

The Jahn-Teller effect exists if an atom in a crystal possessing a degenerate electronic state moves from its original position giving rise to a structural distortion of the lattice lowering its symmetry and splitting the degeneracy. Hence in order to have the Jahn-Teller effect in a crystal we need (a) to have degenerate electronic states within a specific coordination, defined by the neighbours, and (b) the existence of a non-symmetrical vibrational normal mode, corresponding to the structure defining the coordination, which will couple with the degenerate electrons. The electronic states must be classified according to the coordination point symmetry group.

#### Coordination defined by the unit cell around Yttrium atom.

The structure of  $YBa_2Cu_3O_7$ , has as the point group associated to the coordination around Y the  $Pmmm (D_{2h})$  group. This group does not have degenerate irreducible representations. Therefore around Y and Ba we do not have the conditions to have a Jahn-Teller effect.

#### Coordination defined by O(1) around Cu(1).

On the other hand the coordination around Cu(1) (see Fig. 1) in the plane defined by the vectors b and c is the  $D_{4h}$  group. This group has four one dimensional irreducible representations and one two-fold degenerate. The Cu(1) can enter with valence  $2^+$  or  $3^+$  which means respectively one or two holes in the d shell.

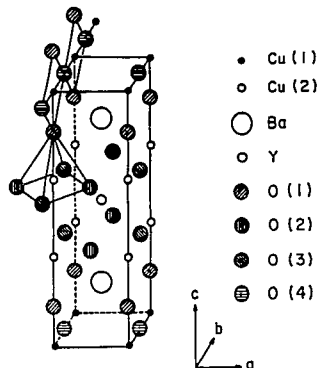


Fig. 1

The two-fold degenerate representation is contained in the decomposition of the  $Z = 2$  representation of  $O(3)$  in  $D_{4h}$  [4], therefore the electronic state within the square defined by the oxygen of the crystal line field is two-fold degenerate. And since we have two-fold degenerate normal modes of vibration, the structure along the Cu(1) in the b-c plane must change from square to rhombic and depending on the intensity this could be static or dynamic. Hence the Jahn-Teller theorem predicts that the structure of  $YBa_2Cu_3O_7$  must be slightly deformed in the b-c plane around the chains of Cu(1). This result is in agreement with the structure determined by neutron diffraction data [5] for the orthorhombic phase, therefore being the Jahn-Teller effect a plausible explanation for the experimentally observed distortion.

#### Coordination defined by O(2) and O(4) around Yttrium atom.

If we look at  $Y^{3+}$  in the coordination defined by the eight oxygens (O(2) and O(4)) the associated point group is  $D_{4h}$  and now the possibility of having the Jahn-Teller effect depends on which electronic states are empty (d or s).



## Phonon density of states.

With the purpose of observing some changes in the physical properties induced by the Jahn-Teller effect we calculated the phonon density of states for a structure without deformation and for a Jahn-Teller deformed structure in the b-c plane. (For details of the calculation, see ref. [7] in this volume). Since, as we mention before this coincides with the experimentally determined one, we took for our calculation the actual structure. The results found are shown in Fig. 2 (a) y (b), and we compare them with the experimental density of states determined by Rhyne et al. [6] through neutron scattering measurements ( see Fig. 2 (c) ).

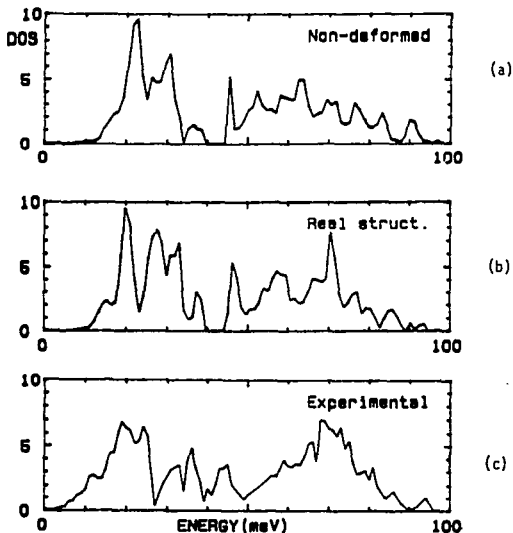


Fig. 2

As can be seen from these figures the phonon density of states calculated from the actual structure (which corresponds to our Jahn-Teller distorted structure) predicts the main features of the experimental density, whereas the one calculated from the ideal structure (without deformation) compares less favourable. Notice for example, how the initial shoulder found at 15 meV has almost disappeared and the peak at 70 meV has completely vanished and also how the non-deformed structure tends to smooth out the structure between 50 and 100 meV.

The results presented give an evidence of the importance the Jahn-Teller effect may have in the superconducting compound  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

We acknowledge valuable discussions with R. Escudero and R. Barrio from I.I.M. - U.N.A.M.

## References

- [1]. J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)  
C.W. Chu, D.H. Hor, P.L. Heng, L. Gao, Z.J. Huang and Y.Q. Wang Phys. Rev. Lett. 58, 405 (1987)
- [2]. J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- [3]. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. A161, 220 (1937)
- [4]. E.P. Wigner, Group Theory, Academic Press, N.Y. (1959)
- [5]. F. Izumi, et al. Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L649.
- [6]. J.J. Rhyne et al. Phys. Rev. B 36 (1987) 2294.
- [7]. A. Calles, E. Yépez, A. Salcido, J.J. Castro and A. Cabrera. Normal Modes of Vibration in High Tc Superconductors. A Pictorial View. Included in this volume.

## JAHN-TELLER CALCULATIONS FOR $\text{CuO}_4$ AND $\text{FeO}_4$ CLUSTERS IN THE $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$

A. CALLES<sup>1</sup>, E. YEPEZ<sup>2</sup>, J.J. CASTRO<sup>3</sup>, A. SALCIDO<sup>1</sup>, A. CABRERA<sup>1</sup>,  
R. GOMEZ<sup>1</sup>, S. ABURTO<sup>1</sup>, V. MARQUINA<sup>1</sup>, M.L. MARQUINA<sup>1</sup>,  
M. JIMENEZ<sup>1</sup> and R. ESCUDERO<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Postal 70-646, 04510 México D.F.

<sup>2</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, 07738 México D.F.

<sup>3</sup> Departamento de Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Postal 14-740, 07340 México D.F.

<sup>4</sup> Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, 04510 México D.F.

The Jahn-Teller distortion mechanism in the  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  is analyzed. This analysis is based on a quasi-molecular model for the  $\text{CuO}_4$  cluster having  $D_{4h}$  symmetry. In order to compare with experimental Mössbauer measurements in the doped  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$  superconductor, the  $\text{FeO}_4$  cluster is also analyzed for the case of  $\text{Fe}^{2+}$  in the high spin state. The results show not evidence of a Jahn-Teller effect in these superconductors.

### 1. Introduction

Since the discovery of high  $T_c$  superconductivity, the understanding of the mechanism responsible for the pairing condensation still remains as an open problem. In their original paper, Bednorz and Müller [1] suggested that the Jahn-Teller [2] (JT) effect might be a possible mechanism to explain the electron-phonon coupling in these cuprates.

In order to have an understanding of whether this effect plays a role in the Nd-Ce-Cu-O superconductor, in this paper we present a JT analysis in the  $\text{CuO}_4$  cluster based on a symmetry classification of the actual electronic ground state wave function as determined by a quasi-molecular model [3] in an extended Hückel calculation, and the normal modes of vibration obtained by solving the corresponding dynamic matrix. In section 2 we present the normal modes for the  $\text{CuO}_4$  cluster. Section 3 presents the electronic states for the  $\text{MO}_4$  cluster ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ ) with the relevant oxidation states. The  $\text{FeO}_4$  analysis is presented in order to compare with preliminary experimental data obtained by Mössbauer spectroscopy which are included in section 4.

### 2. Normal modes of vibration

The normal modes of vibration for the  $\text{CuO}_4$  were obtained by solving the dynamic matrix. The equilibrium position for the ions were taken from the work

Table 1  
Energies (meV) for the normal modes of vibration of the  $\text{CuO}_4$  and  $\text{FeO}_4$  clusters

	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_u$	Amplitude (a.u.)
$\text{CuO}_4$	35	76	27	0.5691
	68		82	
$\text{FeO}_4$	35	76	28	0.5689
	68		84	

of Tokura et al. [4]. The calculation was made following the method reported by Yépez et al. [5]. The force constants, 129 N/m for Cu-O pairs and 18 N/m for O-O pairs, were determined from the ionic Coulombic interaction modified by the electronic clouds, estimated numerically from an extended Hückel calculation.

Within the quasi-molecular approximation we are interested in analyzing the possible JT effect in the  $\text{MO}_4$  clusters. Table 1 shows the energies and their respective classification according to the  $D_{4h}$  group. The zero point vibrational amplitude is also shown in table 1.

### 3. Electronic states in the $\text{MO}_4$ cluster

In this section we take the  $\text{MO}_4$  clusters and perform an extended Hückel calculation. For the oxygen atoms we consider 6 p electrons ( $\text{O}^{2+}$ ) and the rest remaining in the core. For the copper ion in a  $\text{Cu}^{2+}$  state we take 9 d electrons and for  $\text{Fe}^{2+}$  6 d electrons. As atomic bases we used the Clementi and Roetti [6] self consistent Hartree-Fock wave functions. Table 2 shows the resulting molecu-

Table 2  
MO energies (Hartrees) for the  $\text{Cu}^{2+} \text{O}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{2+} \text{O}_4^{2-}$  clusters and classification according to the  $D_{4h}$  group

$\text{Cu}^{2+} \text{O}_4^{2-}$		$\text{Fe}^{2+} \text{O}_4^{2-}$	
-1.534947		-1.405503	$A_{1g}$
-1.534947	$A_{1g}$	-1.405503	$A_{1g}$
-1.473045	$A_{1g}$	-1.318823	$A_{1g}$
-1.471530	$A_{1g}$	-1.316890	$A_{1g}$
-1.471530	$A_{1g}$	-1.316890	$A_{1g}$
-0.157466	$A_{1g}$	-0.157039	$A_{1g}$
-0.123082	$E_u$	-0.123082	$E_u$
-0.123082	$E_u$	-0.123082	$E_u$
-0.122056	$E_u$	-0.122056	$E_u$
-0.113957	$B_{2g}$	-0.113957	$B_{2g}$
-0.104767	$A_{1g}$	-0.102691	$B_{2g}$
-0.104767	$A_{1g}$	-0.102691	$B_{2g}$
-0.102691	$B_{2g}$	-0.079572	$A_{1g}$
-0.102691	$B_{2g}$	-0.079572	$A_{1g}$

lar orbital (MOs) energies classified according to the irreducible representations (IRs) of the  $D_{4h}$  group for the  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  clusters, respectively.

The orbitals were constructed using the proper projection operators. It is worth mentioning that the total wave function for the ground state is constructed from a combination of products of the lowest MOs that admits the total number of valence electrons. The total electron wave function transforms as the direct product of the whole IRs for each of the MO appearing in the product. Observing the multiplication table for the IRs of the  $D_{4h}$  group, the relevant products are:  $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ . Accordingly, the only way to have a degenerate total state under this group is that the number of electrons be odd, and also that the total odd electron state transforms as a degenerate IR. It can be observed from table 2 that the last electron is always in a non-degenerate ( $A_{1g}$ ) state, despite of the accidental degeneracy to which it belongs.

#### 4. Experimental considerations

The sample was prepared by standard solid state reaction using 73%  $^{57}\text{Fe}$  enriched  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and was characterized by X-ray powder diffraction pattern, which showed a single phase, and by resistance vs. temperature curve obtained by usual four point technique. Mössbauer spectra were obtained at room and liquid nitrogen temperatures in transmission geometry, using a  $^{57}\text{Co}$  in Pd Mössbauer source kept at room temperature.

The Mössbauer spectra consisted of two superimposed magnetic sextets with very small quadrupole splittings. The existence of high magnetic fields indicates that the iron oxide did not react with the other oxides to form the desired compound. A further attempt to incorporate the iron atoms to the structure was

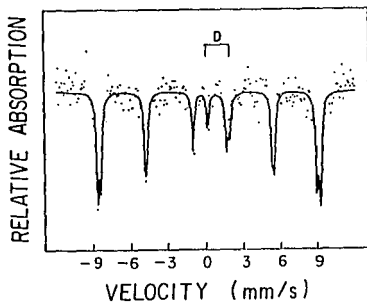


Fig. 1.

done, maintaining the sample for 30 more days at  $1050^\circ\text{C}$ , annealing it in argon for 24 hs and quenching it to room temperature. In this case, the superconducting onset is achieved at 22 K and zero resistance at 8.4 K. Even though the observed Mössbauer spectrum at liquid nitrogen temperature still consists mainly of two magnetic sextets, a quadrupole doublet not present before appears (fig. 1) indicating that a small fraction of the iron atoms have been incorporated to the structure, although this fraction is too small as to permit a confident analysis. The isomer shift of this doublet ( $\approx 1.2$  mm/s) corresponds to  $\text{Fe}^{2+}$  in high spin state and the quadrupole splitting ( $\approx 1.8$  mm/s) indicates asymmetric surroundings around the iron atoms in the Cu sites of the structure.

## 5. Conclusions

We have shown that Nd-Ce-Cu-O superconductor is not a suitable candidate for the occurrence of a JT distortion. Although for some valence states the  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  clusters seem to be subject of a JT distortion due to the degeneracy of the electronic ground state, the proper group theoretical analysis has shown that these degeneracies are of accidental character in a covalent bond. Other authors [7] claim that the  $\text{CuO}_4$  cluster presents a distortion due to the degeneracy of the ionic electronic state of  $\text{Cu}^{2+}$ ; however this analysis is just a classification of a particular electronic state that they suspect important, and it is not based on a full group theoretical analysis of a total calculated electronic state. Although our electronic model is an extended Hückel calculation, it has a general character because we are analyzing the total electronic wave function using the proper symmetry projector, instead of dealing with a single electronic state.

The Mössbauer results, although preliminary, show that the ionic state of the Fe atoms in this system is undoubtedly  $2+$ . It could be expected that if a full incorporation of the iron atoms to the structure can be achieved, Mössbauer spectroscopy could discriminate if  $\text{Cu}^{1+}$  is present in that structure. In any case, no effect would be expected in the Mössbauer parameter due to JT distortions according to our theoretical considerations. However, the temperature behavior of the observed quadrupole splittings could be conclusive in that respect.

## Acknowledgments

This work has been partially supported by PUSCATT-UNAM and COFAA-IPN, México.

## References

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* B64 (1986) 189.
- [2] H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* 161A (1937) 220.

- [3] M.D. Sturge, *Solid State Physics*, Vol. 20 (Academic Press, New York, 1967).
- [4] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* 337 (1989) 345.
- [5] E. Yépez, A. Calles, J.J. Castro, A. Cabrera and A. Salcido, *Physica C* 162-164 (1989) 1495.
- [6] E. Clementi and C. Roetti, *Nuclear Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 14 (Academic Press, New York, 1974) 178.
- [7] D.P. Clougherty, K.H. Johnson and M.E. McHenry, *Physica C* 162-164 (1989) 1475.

JAHN-TELLER EFFECT IN THE  $Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-y}Fe_yO_{4-z}$  SUPERCONDUCTOR

A. Calles,<sup>1</sup> E. Yépez,<sup>2</sup> J.J. Castro,<sup>3</sup> A. Salcido,<sup>1</sup> A. Cabrera,<sup>1</sup> R. Gómez,<sup>1</sup>  
S. Aburto,<sup>1</sup> V. Marquina,<sup>1</sup> M.L. Marquina,<sup>1</sup> M. Jiménez<sup>1</sup> and R. Escudero<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM,  
Apdo. Post. 70-646, 04510 México D.F.

<sup>2</sup>Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, 07738 México D.F.

<sup>3</sup>Departamento de Física, CINVESTAV, IPN,  
Apdo. Post. 14-740, 07340 México D.F.

<sup>4</sup>Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, 04510 México D.F.

The Jahn-Teller distortion mechanism in the  $Nd_{2-x}Ce_xCu_4$  is analyzed. This analysis is based on the quasi-molecular model, considering the  $CuO_4$  cluster where a symmetry classification is made for the electronic and vibrational calculated states, according to the irreducible representations of the  $D_{4h}$  group. In order to compare with experimental Mössbauer measurements in the doped  $Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-y}Fe_yO_{4-z}$  superconductor, we also make the analysis of the  $FeO_4$  cluster with different oxidation states. Our theoretical results show no evidence of a possible Jahn-Teller type distortions in these superconductors.

## 1. INTRODUCTION

Since the discovery of high  $T_c$  superconductivity, the understanding of the mechanism responsible for the pairing condensation still remains as an open problem. In their original paper Bednorz and Müller<sup>1</sup> suggested that the Jahn-Teller<sup>2</sup> (JT) effect might be a possible mechanism to explain the electron-phonon coupling in these cuprates. The physical process that occurs in the JT structural deformation is a result of the degeneracy of the electronic ground state wave function in a symmetric structure. The symmetric configuration is distorted, lowering the symmetry and breaking the electron degeneracy in such a way that the total vibronic symmetry is preserved.

In order to have an understanding of whether this effect play a role in the Nd-Ce-Cu-O superconductor, we present in this paper, results of a JT analysis in the  $CuO_4$  cluster, based on a symmetry classification of the actual electronic ground state wave function, as determined by a quasi-molecular<sup>3</sup> model in an extended Hückel calculation, and normal modes of vibration obtained by solving the corresponding dynamic matrix. In the first part of the next section are the results for the vibrational

calculation for the  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , paying special attention to the normal modes of the  $\text{CuO}_4$  cluster. The second part of the section presents the results of the calculation of the electronic states for the  $\text{MO}_4$  cluster, with  $M = \text{Cu}$  and  $\text{Fe}$  with the relevant oxidation states. The  $\text{FeO}_4$  analysis is presented in order to be able to make a direct comparison with preliminary experimental data obtained by Mössbauer spectroscopy.

## 2. THEORETICAL ANALYSIS AND RESULTS

The requirements for the JT effect in a crystal are: a degenerate total electronic state within the specific coordination defined by the point group of the unit cell, and the existence of a non-symmetrical vibrational mode corresponding to the structure of the coordination, which couples with the degenerate electronic state. The electronic states must also be classified according to the point symmetry group of the cluster around the possible JT ion. In the next two sections are presented the vibrational and electronic calculations for the relevant clusters of the system.

### 2.1 Normal Modes of Vibration

The normal modes of vibration for the  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  with the  $T'$  crystal structure were obtained by solving the dynamic matrix, which is characterized by the  $D_{4h}$  group. The equilibrium position for the ions were taken from the work of Tokura et al.<sup>4</sup>. The calculation was made within the harmonic approximation considering interactions up to the second nearest neighbours. The force constants, shown in Table 1, were determined from the ionic coulombic interaction modified by the electronic clouds, estimated numerically from an extended Hückel calculation.

TABLE 1.  
Force constants used in the model (Kdyn/cm).

Cu-O	129
O-O	18
Nd-O	110

The group theoretical analysis of the normal modes of vibration was done at the  $\Gamma$  point with the  $D_{4h}$  point group. We report in Table 2 the energies and the irreducible representation corresponding to the 18 optical modes.



TABLE 2.  
Energies for the phonons of the  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  crystal (meV)

$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
126	121	113	53	77	40
		126	75		57
			34		113
					134

Within the quasi-molecular approximation we are interested in analyzing the possible JT effect in the  $\text{CuO}_4$  cluster. Similarly, as in the crystal case, we calculated the normal modes of vibration of the molecule using the force constants of Table 1. Table 3 shows the energies and their respective classification according to the  $D_{4h}$  group. The zero point vibrational amplitude obtained from the formula

$$A = \sum_b \frac{\epsilon_b}{\omega_b^2}$$

is also shown in table 3. In Table 4 are presented the results for the normal modes of vibration for the  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  clusters.

TABLE 3.  
Energies (meV) for the normal modes of vibration of  
the  $\text{CuO}_4$  cluster.

$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_u$	amplitude (a. u.)
35	76	27	0.5691
68		82	

TABLE 4.  
Energies (meV) for the normal modes of vibration of the  
 $\text{FeO}_4$  cluster.

$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_u$	amplitude (a. u.)
35	76	28	0.5689
68		84	

2.2 Electronic States in the  $\text{MO}_4$  Cluster

In this section we take the clusters of  $\text{CuO}_4$  and  $\text{FeO}_4$  and perform an extended Hückel calculation. For the oxygen atoms we consider 6 p electrons ( $\text{O}^{2-}$ ) and the rest remaining in the core. For the copper ion in a 2+ state of oxidation ( $\text{Cu}^{2+}$ ) we take 9 d electrons and for iron atoms 6 d electrons in configuration  $\text{Fe}^{2+}$  and 5 d electrons in configuration  $\text{Fe}^{3+}$ . As atomic bases we used the Clement1 and Rotti<sup>5</sup> self consistent Hartree-Fock wave functions. Tables 5, 6 and 7 show the resulting molecular orbital (MOs) energies classified according to the irreducible representations (IRs) of the  $D_{4h}$  group for the  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  clusters respectively. The orbitals were constructed using the proper projection operators. It is worth mentioning that the total wave function for the ground state is constructed from a combination of products of the lowest MOs that admits the total number of valence electrons. The total electron wave function transforms as the direct product of the whole IRs for each of the MO appearing in the product. Observing the multiplication table for the IRs of the  $D_{4h}$  group; the relevant products are :  $E \times E = A + B + B$  . Accordingly,

TABLE 5.  
MO energies (Hartrees) for the  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  cluster and classification according to the  $D_{4h}$  group.

-1.534947	$A_{1g}$
-1.534947	$A_{1g}$
-1.473035	$A_{1g}$
-1.471530	$A_{1g}$
-1.471530	$A_{1g}$
-0.157466	$A_{1g}$
-0.123082	$E_u$
-0.123082	$E_u$
-0.122056	$E_u$
-0.113957	$B_{2g}$
-0.104767	$A_{1g}$
-0.104767	$A_{1g}$
-0.102691	$B_{2g}$
-0.102691	$B_{2g}$

-1.405503	A <sub>1g</sub>
-1.405503	A <sub>1g</sub>
-1.318823	A <sub>1g</sub>
-0.157039	A <sub>1g</sub>
-0.123082	E <sub>u</sub>
-0.123082	E <sub>u</sub>
-0.122056	E <sub>u</sub>
-0.113957	B <sub>2g</sub>
-0.102691	B <sub>2g</sub>
-0.102691	B <sub>2g</sub>
-0.079572	A <sub>1g</sub>
-0.079572	A <sub>1g</sub>

TABLE 6.  
MO energies (Hartrees) for the  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  cluster and classification  
according to the  $D_{4h}$  group.

-2.130579	A <sub>1g</sub>
-2.130579	A <sub>1g</sub>
-2.075149	A <sub>1g</sub>
-0.157082	A <sub>1g</sub>
-0.123082	E <sub>u</sub>
-0.123082	E <sub>u</sub>
-0.122056	E <sub>u</sub>
-0.113957	B <sub>2g</sub>
-0.110866	A <sub>1g</sub>
-0.110866	A <sub>1g</sub>
-0.102691	B <sub>2g</sub>
-0.102691	B <sub>2g</sub>

TABLE 7.  
MO energies (Hartrees) for the  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  cluster and classification  
according to the  $D_{4h}$  group.

the only way to have a degenerate total state under this group is that the number of electrons be odd, and also that this odd electron transforms as a degenerate IR. It can be observed from Tables 5 and 7 that the last electron is always in a non-degenerate ( $A_{1g}$ ) state despite of the accidental degeneracy to which this electron belongs.

### 3. EXPERIMENTAL CONSIDERATIONS

The sample was prepared as described elsewhere.<sup>6</sup> The  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{4-z}$  system was characterized by X-ray powder diffraction patterns using a diffractometer fitted to a secondary monochromator and Cu K $\alpha$  radiation and by resistance vs temperature curve obtained by the usual four-point technique. Figure 1 shows a single phase X-ray for this sample. It worth mention that no traces of impurities or other secondary phases are presented.

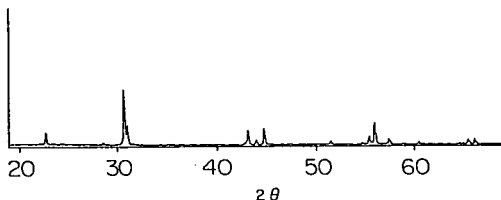


FIGURE 1.

X-ray diffractogram of a  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}(\text{Cu}_{0.99} + \text{Fe}_{0.01})\text{O}_{4-z}$  sample.

Mössbauer spectra were obtained in a transmission geometry, using a  $^{57}\text{Co}$  in Pd Mössbauer source, kept at room temperature.

The Mössbauer spectra consisted of two superimposed magnetic sextets (Figure 2), with very small quadrupole splittings. The existence of these high magnetic fields indicates that the iron oxide did not react with the other oxides to form the desired compound. A further attempt to incorporate the iron atoms to the superconducting structure was done, maintaining the sample for 30 more days at 1050 C, annealing it in argon for 24 hours and quenching it to room temperature. The resistance vs temperature curve shows a superconducting onset at 22 K and zero resistance at 8.4 K. Even though the observed Mössbauer spectrum at liquid nitrogen temperature still consist

mainly of two magnetic sextets, a quadrupole doublet not present before appears (Figure 3), indicating that a small fraction of the Iron atoms has been incorporated to the superconducting system, although this fraction is too small as to permit a confident analysis.

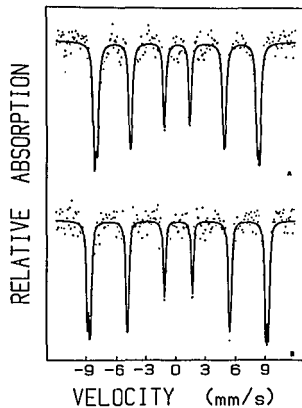


FIGURE 2.

Mössbauer spectra of the sample of Fig. 1.  
A) Room temperature and B) liquid nitrogen temperature.

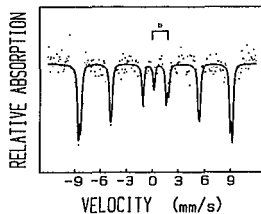


FIGURE 3.

Mössbauer spectrum at liquid nitrogen temperature.  
A quadrupole doublet (D) not present before (Fig. 2)  
can be seen in this spectrum.

The isomer shift of this doublet is  $\approx 1.2$  mm/s, which corresponds unmistakably to  $\text{Fe}^{2+}$  in high spin state. This is a clear indication that the structure does not allow for oxidation states higher than 2 in Cu sites. This is in agreement with the speculations from the theoretical calculations of the former sections, and it also explains the difficulty to incorporate the iron atoms to it.

The high quadrupole splitting ( $\approx 1.8$  mm/s) is related to the asymmetric situation of the iron atom in the Cu site of the structure. No further attempt was made to study the temperature dependence of the Mössbauer parameters, to confirm or reject our theoretical calculations, until a full structural incorporation of the iron atoms is accomplished (this work is presently been done).

#### CONCLUSIONS

According to our calculation, we have shown that Nd-Ce-Cu-O superconductors is not a suitable candidate for the occurrence of a JT distortion. The analysis shows that although, for some valence states the  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  clusters appear to be subject to a JT distortion due to the degeneracy of the electronic ground state, the proper group theoretical analysis have shown that these degeneracies are of accidental character. It should be mention that these results are in contradiction to some published results<sup>7</sup>, where the authors claim that the  $\text{Cu}_4$  cluster presents a distortion due to the degeneracy of the electronic state; however this analysis is just a classification of a particular electronic state that they suspect important, and is not based on a full group theoretical analysis of a total calculated electronic state. Although our electronic model is an extended Hckel calculation, it has a general character because we are analyzing the total electronic wave function using the proper symmetry projector instead of dealing with a single electronic state.

The Mössbauer results, although preliminary, show that the ionic state of the Fe atoms in this system is undoubtedly  $2+$ . It could be expected that if a full incorporation of the iron atoms to the structure can be achieved, Mössbauer spectroscopy could discriminate if  $\text{Cu}^{1+}$  is present in that structure. In any case, no effect would be expected in the Mössbauer parameter due to JT distortions according to our theoretical considerations.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partially supported by PUSCATT-UNAM and COFAA-IPN, México.

## REFERENCES

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B64 (1986) 189.
- 2) H. A. Jahn and E. Teller. Proc. Roy. Soc. 161A (1937) 220.
- 3) M. D. Sturge, Solid State Physics, Vol. 20 (Academic Press, New York, 1967).
- 4) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature 337 (1989) 345.
- 5) E. Clementi and C. Roetti, Nuclear data and nuclear data tables, Vol. 14 (Academic Press, New York, 1974) 178.
- 6) R. Gómez, S. Aburto, M. L. Marquina, V. Marquina, M. Jiménez and R. Escudero, Mössbauer study of the  $Nd_{2-x}Co_xCu_{1-y}Fe_yO_{4-z}$  and  $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Fe_yO_{4-z}$  systems, this volume.
- 7) D.P. Clougherty, K. H. Johnson and M. E. McHenry, Physica C 162-164 (1989) 1475.

JAHN-TELLER EFFECT IN THE  $La-Sr-Cu-O$  SUPERCONDUCTOR\*

A. CALLES<sup>1</sup>, A. CABRERA<sup>1</sup>, F. RAMOS-GOMEZ<sup>1</sup>, E. YEPEZ<sup>2</sup>, J. J. CASTRO<sup>3</sup>, A. SALCIDO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Postal 70-646, 04510 México D.F.

<sup>2</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, 07738 México D.F.

<sup>3</sup> CINVESTAV, IPN, Apdo. Postal 14-740, 07000 México D.F.

The  $CuO_6$  octahedron in the  $T$  structure of the  $La-Sr-Cu-O$  superconductor is considered within the quasi-molecular approximation in order to calculate the electronic structure and the vibrational modes that could participate in the Jahn-Teller effect. The electronic calculations are made within the extended Hückel model and the vibrations are taken from previously reported results. Once the electronic and vibrational participants are determined using group theory analysis, the intensity of the electron-phonon interaction is calculated to establish the Jahn-Teller deformation.

Since the discovery of the high  $T_c$  superconductors, the Jahn-Teller (JT) effect has played a central role. According to Bednorz and Müller<sup>1</sup> in these new materials, with mixed-valent copper constituents, the presence of the JT ions (those of  $Cu^{2+}$ ) gives a strong electron-phonon interaction, and with the non-JT ions ( $Cu^{3+}$ ) the system is provided with itinerant electrons giving also a high metallic conductivity. Different authors<sup>2,3,4</sup> have treated the JT effect in these materials in a rather general form. More recently, authors<sup>5</sup> have insisted in considering the JT as responsible for the superconducting mechanism. In this work we are interested in the JT effect in the  $La-(Ba, Sr)-Cu-O$  superconductors considering the oxygen octahedron around the copper site.

We are taking the octahedron structure from the  $La_2CuO_4$  superconductor as measured by Jørgensen et. al<sup>6</sup> with neutron scattering. Accordingly the octahedron is deformed in the  $c$  direction such that the distance between the apical oxygens and those in the plane are larger by 0.3901 Å. The point group is  $D_{4h}$  instead of the  $O_h$  for the regular octahedron. We first suppose a quasi-molecular model in order to predict the JT effect; in this approach an electronic molecular calculation was made using an extended Hückel model taking 9d electrons for the copper ( $Cu^{2+}$ ) and 6p electrons for each of the 6 oxygens ( $O^{2-}$ ) surrounding the copper ion. In table 1 are shown the results for the energy levels containing the 45 active electrons considered in the calculation and the classification of the

respective electronic state according to the irreducible representations (IRs) of  $D_{4h}$  point group. In order to have the total IR for the system it is necessary to multiply all the IRs for each of the 45 electrons. From the multiplication table for the  $D_{4h}$  group an even number of elements always gives a non-degenerated result. In this case the most external level transforms as non-degenerated IRs such that although the system has an

TABLE 1  
 MO energies (Hartrees) for  $La_2CuO_4$  cluster and classification according to the  $D_{4h}$  group.

Energies	IR
-2.783476	$A_{1g}$
-2.251604	$A_{1g}$
-2.250960	$A_{1g}$
-0.197087	$A_{1g}$
-0.117219	$A_{2g}$
-0.115832	$E_u$
-0.115274	$B_{2g}$
-0.113673	$A_{1g}$
-0.109139	$A_{2g}$
-0.096560	$E_u$
-0.069577	$A_{1g}$
-0.046748	$A_{1g}$
+0.175540	$A_{1g}$

\* This work was partially supported by the PUSCATT, UNAM and by CONACyT, México.

† Supported in part by COFAA.



odd number of electrons the total wave function should transform as a  $A_{1g}$  or  $D_{1g}$  IR. In this context the total electronic wave function is not a candidate to satisfy the JT theorem because it is not degenerate.

In terms of an ionic model the copper is considered in a double ionized state, as it is known, is a candidate to participate in the JT effect. It has an odd number of electrons in the  $d$  shell that behaves in part as double ( $E_g$ ) degenerated state under the  $O_h$  or  $D_{4h}$  groups. The interaction with the oxygen ( $O^{2-}$ ) point charges forming the octahedron gives the possibility of a JT distortion.

The external electron in the  $Cu^{2+}$  ion is in a  $d$  state and its decomposition under the  $D_{4h}$  group is  $A_{1g} + A_{2g} + B_{2g} + E_g$ , having a degenerate component. To see the probable JT deformation we calculated the normal modes of vibration for the structure solving the dynamical matrix using force constants taken from other materials used in previous calculations<sup>7</sup>. The normal modes of vibration were calculated for both the octahedron cluster and the phonons for the complete  $La_2CuO_4$  structure. The resulting eigenvectors were classified according to the  $D_{4h}$  group giving the decompositions  $\Gamma_R = 4A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + B_{1u} + 6E_u$  and  $\Gamma_R = 4A_{1g} + 8E_g + 7A_{2u} + 2B_{2u} + 18E_u$  for the optical modes for the cluster and for the total structure, respectively. In Table 2 are shown the results for the energies and its classifications according to the  $D_{4h}$

TABLE 2  
Energies (meV) for the normal modes of vibration of the  $CuO_6$  cluster.

$A_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{1u}$	$E_u$
81.71	32.73	72.47	25.76	21.86
91.77		29.53		97.38
40.15				32.23
64.94				

group for the cluster. In Table 3 are the corresponding classifications for the phonon modes of the entire structure. In order the JT theorem is fulfilled it is necessary that the direct product of the IR of the vibration times the squared of IR of the electronic state should contain the identical representation  $A_{1g}$ . The degenerate behaviour of the  $d$  electron is  $E_g$  such that the  $E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$  and the only IRs that multiplied by last equation contain the  $A_{1g}$  IR are  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$  and  $B_{2g}$  IRs. As it can be observed from Tables

TABLE 3  
Energies ( $10^{-1}$ meV) for the phonons of the  $La_2CuO_4$  crystal.

$A_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
183.97	510.65	239.49	490.22	228.53
554.03	124.46	434.68		228.77
630.55	402.40	680.95		823.24
190.69	143.05	625.50		494.04
		143.73		399.06
		252.28		71.15
		441.93		495.89
				822.71
				508.78

2 and 3 there is no vibrational mode that behaves as any of these IRs. So our conclusion is that there are no conditions for the JT effect in this system even within the ionic model. What seems to be important for not having a JT distortion is that the octahedron has a low symmetry ( $D_{4h}$ ) and that the normal modes of vibration, as predicted by the used model, do not contain the proper symmetries to allow a JT interaction. In the copper-oxides compounds where a JT effect has been found, a higher symmetry ( $O_h$ ) should be present or the vibrations have the appropriate symmetry nature due to its different structure.

## REFERENCES

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. **B04** (1986) 180.
2. H. Kamimura, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L627.
3. M. Bacci, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1699.
4. H. Kuratsuji, Phys. Lett. **A128** (1988) 286.
5. A. Heinz and R. D. Tschetschner, Phys. Rev. **B43** (1991) 5601.
6. J. D. Jorgensen, H. B. Schüttler, D. G. Hinks, D. W. Capone, H. K. Zlung and M.B. Brodsky, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1024.
7. A. Calles, E. Yépez, A. Salcido, J. J. Castro and A. Cabrera, Physica **C 153-155** (1988) 198.

# CERAMIC SUPERCONDUCTORS

14 — 17 January 1990, Cocoyoc, Morelos, Mexico

## Editors

**J A Cogordan**

**E Sansores**

**T Akachi**

**A A Valladares**

*Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México*

## PROPERTIES OF SUPERCONDUCTING COMPOUNDS AS A FUNCTION OF THE OXYGEN CONTENT IN THE CU-O CHAINS

A. SALCIDO and A. CALLES

Departamento de Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apdo. Postal 70-646, 04510 MEXICO D. F., México

The change in the specific heat and the phonon density of states for superconducting compounds with Cu - O chains are studied as a function of the oxygen content. The properties are calculated simulating oxygen vacancies in superstructures that generate the crystal. The force constants used to calculate the phonon dispersion relations are taken from previous calculations made in superconducting materials such as the Y - Ba - Cu - O compounds.

### 1. Introduction

The orthorhombic  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $x = 0.04$ ) compound has the highest superconducting transition temperature in the YBCO family [1]. Not only the superconducting and magnetic properties but many other ones depend essentially on the oxygen content ( $0 \leq x \leq 1$ ). It has been found that the transport properties are in general changed substantially as  $x$  increases from zero [2]. There are very few calculations which consider the  $x$  dependence of the various properties, specially in the case of those related to the dynamics of the atoms in the lattice of these new superconductors.

On the other hand, most of the experimental data are observed with different values for the oxygen content. Specific heat, electrical resistivity, thermal conductivity, thermoelectric power and Raman and infrared absorptions have been investigated extensively as a function of  $x$  [3]. In the present work, we calculate the lattice properties such as the phonon density of states and the contribution to the specific heat due to the ionic motion as function of the oxygen vacancies in the Cu - O chains of superconducting materials based on copper oxides.

## 2. The model

The system we are considering is a two-dimensional lattice that models the basal plane of the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting compound. For a given  $x$ , a number of oxygen vacancies is randomly generated in the lattice in a Monte Carlo procedure. In figure 1 we show a particular configuration of the lattice for  $x = 0.4$ . Information about a given particular compound is included in the model through the different lattice parameters which are taken from superconducting compounds previously investigated.

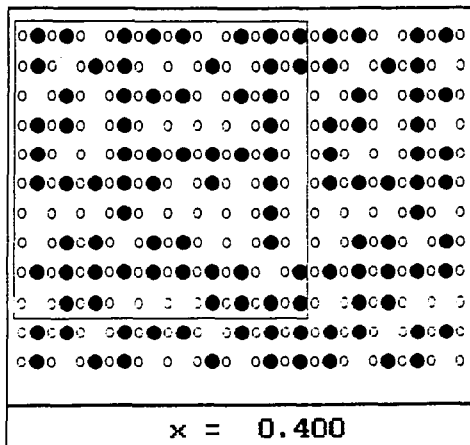


Fig. 1: Basal plane with oxygen vacancies at random.  $\circ$  and  $\bigcirc$  denote the copper and oxygen atoms respectively.

In order to obtain the lattice specific heat and the partial density of states of the two-dimensional crystal we first calculated the frequency dispersion curves.

We used a rigid ion model with force constants taken from YBCO data for the  $Cu-O$  chains [4]. In Table 1, we show the force constants used in the calculation.

Table 1. Force constants used in the two-dimensional model. Units are in  $Kdyn/cm$ .

Bonding	Force Constant
Cu-O	127
Cu-Cu	45
O-O	18

The partial density of states (PDOS) is related to the generalized neutron response function [5]:

$$G(\omega) = (G(Q, \omega)) \\ = \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = A \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{m_i} e^{-2W_i(\omega)} \frac{n(\omega) + 1}{\omega} g_i(\omega), \quad (1)$$

In this expression  $Q$  is the momentum transfer to or by the neutron,  $A$  is a scale factor defined by the scatter,  $c_i$  is the concentration of the  $i$  species in the unit scatter,  $\sigma_i$  and  $m_i$  are the total cross section and the mass of the  $i$  species, respectively,  $W_i(\omega)$  is the Debye-Waller factor of the atoms of kind  $i$ ,  $n(\omega)$  is the Bose occupation number, and  $g_i(\omega)$  is the eigenvector-weighted density of states of each species. The Debye-Waller factor is a quantity that can be measured by Mössbauer experiments and can be neglected at low temperatures.

The equation (1) can be reduced to

$$G(\omega) = A \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{m_i} g_i(\omega), \quad (2)$$

with  $g_i(\omega)$  being the partial density of states associated to the species  $i$

$$g_i(\omega) = \sum_i \sum_{\mu} \int \delta(\omega - \omega_b(k)) |\varepsilon_{b\mu}(k)|^2 dk, \quad (3)$$

$\varepsilon_{b\mu}(k)$  being the eigenvector in mode  $b$  for particle  $i$  with component  $\mu$  and  $\omega_b(k)$  the frequency for the mode  $b$ .

The specific heat was calculated from:

$$C_v = \left( \frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_v, \quad (4)$$

where  $E(T)$  is the usual lattice energy

$$E(T) = \sum_b \varepsilon_b(k) \left( \frac{1}{2} + f(\varepsilon_b(k)) \right), \quad (5)$$

with  $\varepsilon_1(\mathbf{k}) = \hbar\omega_1(\mathbf{k})$  and  $f$  being the Bose-Einstein distribution for the energy  $\varepsilon_1(\mathbf{k})$ .

### 3. Results

To perform different calculations as function of the oxygen content, we have defined convenient superlattices containing an integer number of primitive cells formed with  $Cu - O$  pairs. Each superlattice has only one oxygen vacancy, so that the vacancy parameter  $x$  is equal to the inverse of the total number of primitives cells in the superlattice.

In figures 2 we illustrate the superlattices configurations, as a function of  $x$ , used in our calculations. It is worth noting that during the calculation we observed an oxygen ordering dependence of our results for same values of  $x$ . The values we are reporting are averages over different structures in order to simulate the experiments where the vacancy ordering parameter is not known.

In figures 3, 4 and 5, the plots for the PDOS corresponding to three typical atoms of the structure are shown.

Finally, in figure 6, the plot for the specific heat is shown as a function of temperature for the different values of the oxygen vacancy per cell, averaged for the various orderings.

### 4. Conclusions

It is interesting to note the evolution of the PDOS with the oxygen content. As we can see in figure 3, the copper atom close to the oxygen vacancy shows three peaks in the low frequency region when  $x > 0.5$ . As  $x$  goes to zero, the peak at  $90\text{cm}^{-1}$  remains up to  $x = 0.04$ , then it diminishes at  $x = 0.23$ . The peak at  $150\text{cm}^{-1}$  lowers down up to  $x = 0.04$ , then it increases suddenly at  $x = 0.023$ . The third peak, at  $250\text{cm}^{-1}$ , spreads slowly up to  $x = 0.04$  and finally at  $x = 0.023$  is divided in three smaller close peaks. For all computed  $x$  values, the features in the PDOS for the oxygen atoms comprise two frequency regions, one around  $250\text{cm}^{-1}$  and another one between  $600$  and  $700\text{cm}^{-1}$  with a peak at  $600\text{cm}^{-1}$  always present. The plots of figure 4 show the vibrations for the copper atom when it is not close to the oxygen vacancy. These vibrations are quite different than those of figure 3 for  $x = 0.5$  up to  $0.04$ . However, the plots for both copper atoms are very similar for  $x = 0.023$ , as it is expected as  $x$  goes to zero.

The specific heat calculations show the same general behavior for all  $x$  values (figure 6), and seem to reproduce the measurements made in superconducting compounds at zero magnetic field reported by Sasaki et al.[6]

The calculated properties, PDOS and specific heat, were oxygen ordering dependent, and the results we have presented are the averaged properties consistent with a definite oxygenation. As  $x$  goes to zero, the movements of the copper and oxygen atoms in this two-dimensional model correspond to those of the respective atoms, restricted to the basal plane, in the whole structure calculation for the  $YBaCu_3O_7$

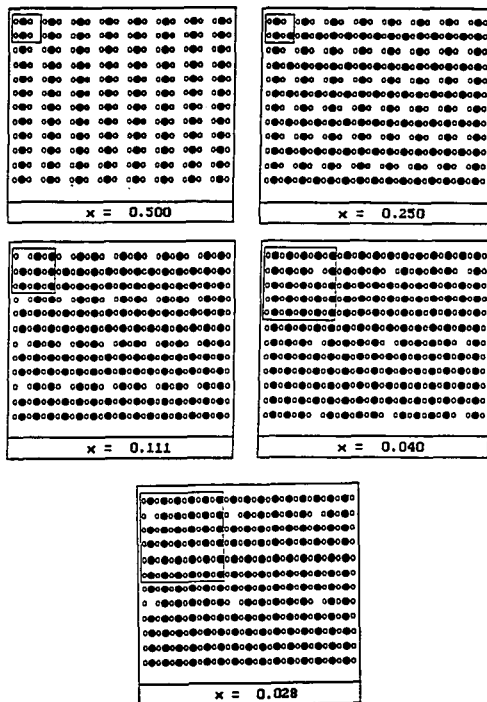


Fig. 2: Ordered superlattices for different oxygen content.

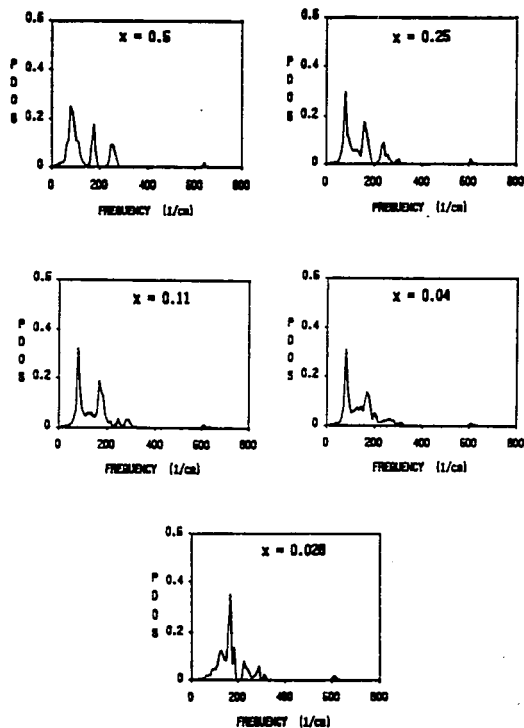


Fig. 3: PDOS for the copper atom next to the oxygen vacancy for the different values of the parameter  $x$ .

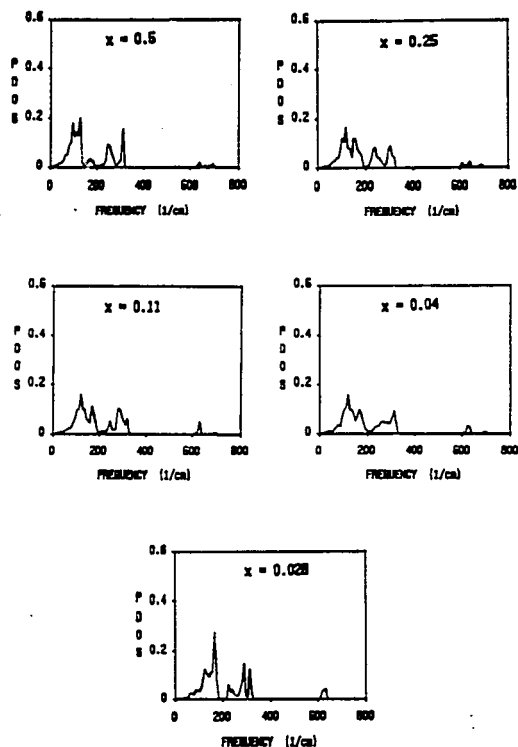


Fig. 4: PDOS for a copper atom not close to an oxygen vacancy for the different values of the parameter  $x$ .

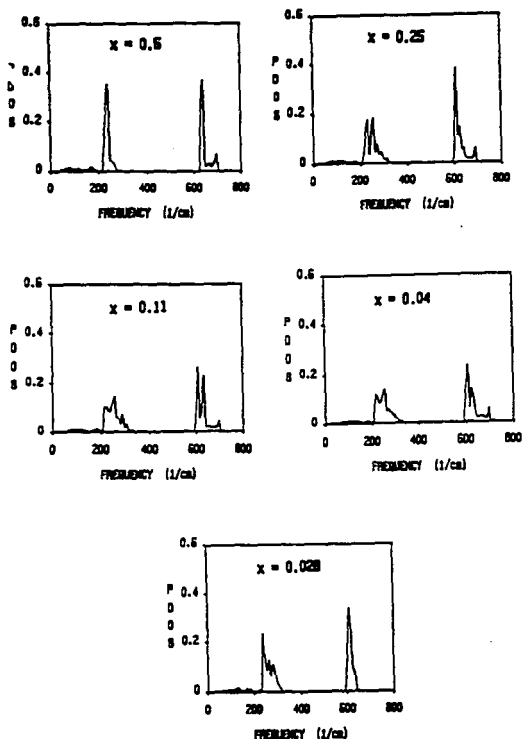


Fig. 5: PDOS for an oxygen atom in the basal plane for the different values of the parameter  $x$ .

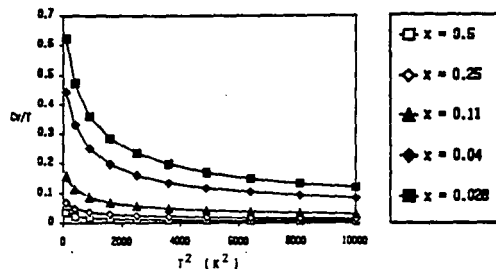


Fig. 6: Lattice specific heat as a function of temperature for the different  $x$  values.

compound [7]. Therefore we can say that the phonons in this two-dimensional model contain some of the main characteristics of those in the 3-dimensional model with the whole structure.

#### Acknowledgments

This work was supported in part by PUSCATT-UNAM. Helpful discussions with E. Yépez and R. Gómez are acknowledged.

#### REFERENCES

- [1] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang. Phys. Rev. Lett. 58, 405 (1987).
- [2] J. B. Goodenough and A. Manthiram, Progress in High Temperature Superconductivity 5, 18 (1988).
- [3] A. Junod, D. Eckert, T. Graf, G. Triscone and J. Müller. Physica C 162-164, 1401 (1989). G. Triscone, A. Junod and J. Müller. Physica C 162-164, 470 (1989). R. M. Macfarlane, M. C. Krantz, H. J. Rosen and V. Y. Lee. Physica C 162-164, (1989).
- [4] E. Yépez, A. Calles, J. J. Castro, A. Cabrera and A. Salcido. Physica C 162-164, 1497 (1989).
- [5] J. J. Rhyne, D. A. Neumann, J. A. Gotaas, F. Beech, L. Toth, S. Lawrence, S. Wolf, M. Osofsky and D. U. Gubser. Phys. Rev. B 36, 2294 (1987).
- [6] T. Sasaki, O. Nakatsu, N. Kobayashi, A. Tokiwa, M. Kikuchi, A. Liu, K. Hiraga, Y. Syono and Y. Muto. Physica C 156, 395 (1988).
- [7] A. Calles, E. Yépez, A. Salcido, J. J. Castro and A. Cabrera. Physica C 153-155, 198 (1988).

ELSEVIER  
SCIENCE PUBLISHERS B.V.

Alejandro Salcido  
I.I.E.  
Depto. Sistemas de Combustión  
P.O. Box 475 Col. Centro  
Cuernavaca, Morelos 62000  
Mexico

Direct line: + 31 20 5862 521

Amsterdam, April 3, 1992

Dear Dr. Salcido,

Re: 7th CIMTEC – Your fax of 1st April 1992 to Mrs. Hofman  
Non-receipt of reprints of your article: "Properties of Y–Ba–Cu–O  
Compounds as Function of the Oxygen Content"

On behalf of Mrs. A. Hofman, I would like to thank you for your fax.

According to our Reprint List for 7th CIMTEC we have no record of the above-mentioned article having been ordered and thus it appears that perhaps the reprint order form for this article failed to reach us.

Please can you, therefore, let us know how many reprints of this article you require by filling in the attached Reprint Order Form and returning it to us.

Please note that the minimum that can be ordered is 50.

Thanking you in advance and I look forward to receiving the completed form.

With kind regards,

*Katy Heeley*

Katy Heeley  
Assistant  
Camera-Ready Publications Department

Academic Publications Division

ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM

World Headquarters: P.O. Box 17, 3300 AA Amsterdam, The Netherlands  
Telephone: (020) 4853750  
Telex: 532006  
Fax: (020) 4853740  
P.O. Box 17, 3300 AA Amsterdam, The Netherlands  
Telephone: (020) 4853750  
Telex: 532006  
Fax: (020) 4853740



# PROPERTIES OF Y-Ba-Cu-O COMPOUNDS AS FUNCTION OF THE OXYGEN CONTENT

A. SALCIDO and A. CALLES

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM,  
Apdo. Post. 70-646, 04510 Mexico D.F.

We study the change in the phonon dispersion relation, specific heat and phonon density of states for the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compounds as functions of the oxygen content ( $0 \leq x \leq 1$ ). The properties are calculated performing Monte Carlo simulations using a perfect superstructure of primitive cells as a starting point. The main concern of our calculation is the contribution to the calculated properties from the Cu-O basal planes. Our results using Monte Carlo techniques compares favourable with specific heat experiments reported.

## 1. INTRODUCTION

The orthorhombic  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (with  $x \approx 0.04$ ) compound has the highest superconducting transition temperature in the YBCO family<sup>1</sup>. Not only the superconducting and magnetic properties but many others of the physical properties of these materials depend essentially on the oxygen content. It has been found that the transport properties are in general changed substantially as  $x$  alters from zero<sup>2</sup>. Since it is rather difficult to make any calculation as function of  $x$ , still there is a lack of theoretical calculations considering the oxygen content. This lack is specially true in the case of properties related to the dynamics of the atoms in the lattice of these new superconductors.

On the other hand, most of the experimental data are observed with different values for the oxygen content. Specific heat, electrical resistivity, thermal conductivity, thermoelectric power and Raman and infrared absorption have been investigated<sup>3</sup> extensively as functions of  $x$ . In the present work, we are interested in calculating lattice properties such as the phonon density of states and the contribution to the specific heat due to the ionic motion as functions of the oxygen vacancies in the Cu-O chains of superconducting materials based on copper oxides.

## 2. THE MODEL

The system we are considering is the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compound with emphasis in the basal plane of the Cu-O chains with different number of vacancies for the oxygen sites, as it is shown in figure 1. The model is a 3 dimensional



one, in which we are taken a supercell structure formed by 27 primitive cells of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Departing from this perfect structure, we generate random oxygen vacancies in the basal planes of the superstructure in a Monte Carlo procedure. Then we concentrate our attention on the Cu-O chains considering them as immersed in a solvent due to the rest of the structure. The superconducting information is introduced through the different lattice parameters which are taken from superconducting compounds previously investigated.

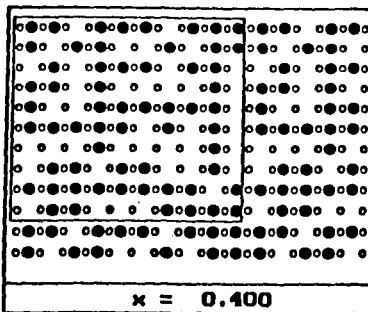


FIGURE 1.  
Basal plane with oxygen vacancies at random.

In order to calculate the contribution of the basal planes to the lattice specific heat and the generalized phonon density of states we found first the frequency dispersion curves.

We used a rigid ion model with force constants taken from YBCO data previously worked<sup>4</sup>. In Table 1, we show the force constants used in the calculation.

TABLE 1.  
Force constants used in the model. Units are Kdyn/cm.

Cu-O	127
Cu-Cu	45
O-O	18

The partial density of states is related to the generalized neutron response function<sup>3</sup>:

$$G(\omega) = \langle G(Q, \omega) \rangle =$$

$$= \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = A \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{n_i} e^{-2W_i(\omega)} \frac{n(\omega)+1}{\omega} g_i(\omega) \quad (1)$$

where A is a scale factor defined by the scatter,  $c_i$  is the concentration of the  $i$  species in the unit scatter,  $\sigma_i$  and  $n_i$  the total cross section and mass of the  $i$  species, respectively,  $W_i(\omega)$  is the Debye-Waller factor of the atoms of kind  $i$ ,  $n(\omega)$  is the Bose occupation number, and  $g_i(\omega)$  is the eigenvector-weighted density of states of each species. The Debye-Waller factor can be neglected at low temperatures. In equation (1) it is assumed that the averaged polarization factor  $\langle \vec{Q} \cdot \vec{c}_i \rangle$ , where  $\vec{Q}$  is the momentum transfer to or by the neutron, can be approximated to a constant value for all the frequencies and for all polarizations  $c_i$ . The right hand side of equation (1) is the generalized PDOS.

The equation (1) can be reduced to

$$G(\omega) = A \sum_i \frac{c_i \sigma_i}{n_i} g_i(\omega) \quad (2)$$

with  $g_i(\omega)$  being the PDOS associated to the species  $i$

$$g_i(\omega) = \sum_b \sum_{\mu} \int \delta(\omega - \nu_b(\mathbf{k})) |x_{b1\mu}(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} \quad (3)$$

$x_{b1\mu}(\mathbf{k})$  being the eigenvector in mode  $b$  for particle  $i$  with component  $\mu$  and  $\nu_b(\mathbf{k})$  the frequency for the mode  $b$ .

The specific heat was calculated with the well-known expression:

$$C_v = \left( \frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_v \quad (4)$$

where  $E(T)$  is the usual vibrational internal energy

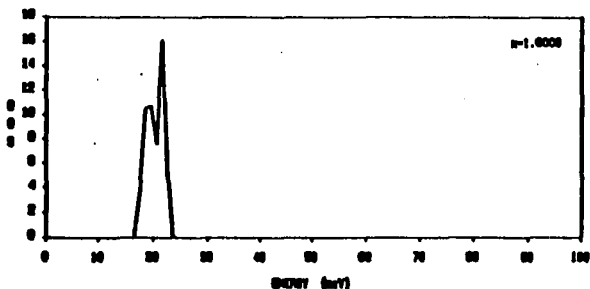
$$E(T) = \sum c_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) \left( \frac{1}{2} + f(\epsilon_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})) \right) \quad (5)$$

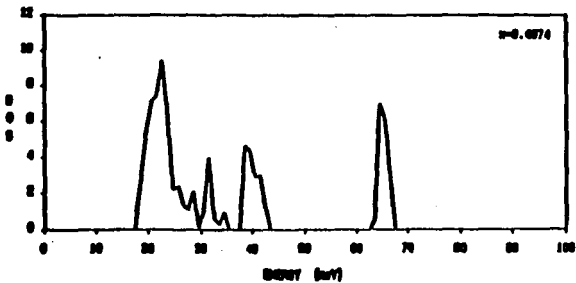
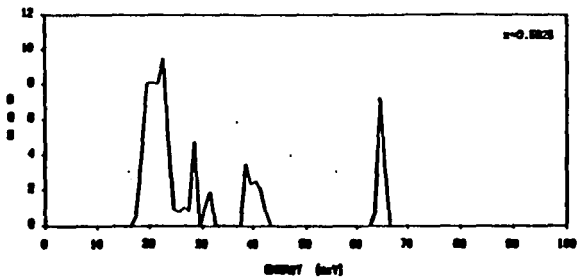
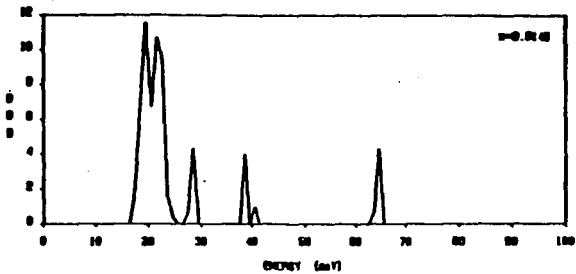
with  $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) = h \omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})$  and  $f$  being the Bose-Einstein distribution for the energy  $\epsilon_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})$ . The calculation is performed numerically in a Monte Carlo technique.

### 3. RESULTS

To perform the different calculations as function of the oxygen content in the superlattice, we have  $27 \times 13$  particles in the original matrix. After reduction from the perfect system to the solvent (still in a 3D model) we have 27 Cu-O pairs where we perform the Monte Carlo simulation process for the different oxygen vacancies. This random simulation avoids dependence on the oxygen ordering which is known to happen in this system. In figures 2 are shown the plots for the GDOS corresponding to the copper and oxygen atoms of the structure.

In figure 3 is shown the plot for the total internal vibrational energy per cell and, finally, in figure 4 is shown the specific heat (eq. 4) as function of temperature for the different values of the oxygen content after the Monte Carlo simulation.





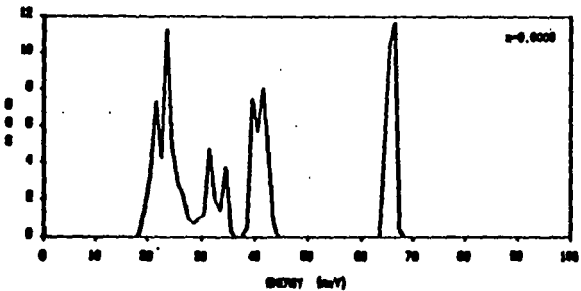
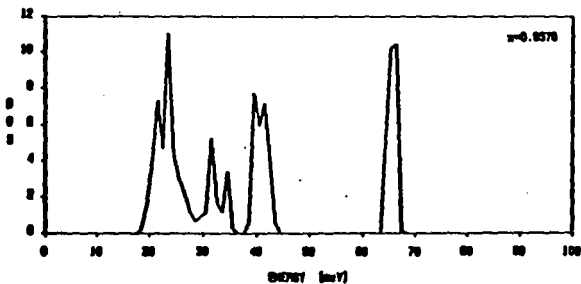
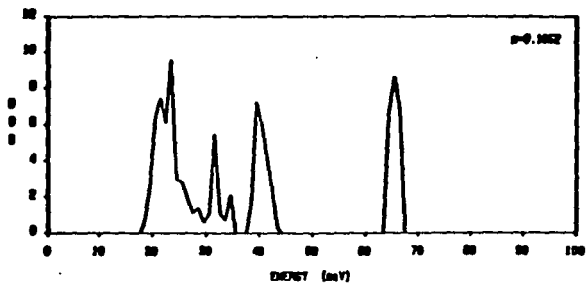


FIGURE 2.  
Generalized Density of States in arbitrary units for different oxygen content. (a)  $x = 1$ , (b)  $x = 0.8148$ , (c)  $x = 0.5926$ , (d)  $x = 0.4074$ , (e)  $x = 0.1852$ , (f)  $x = 0.0376$  and (g)  $x = 0$ .

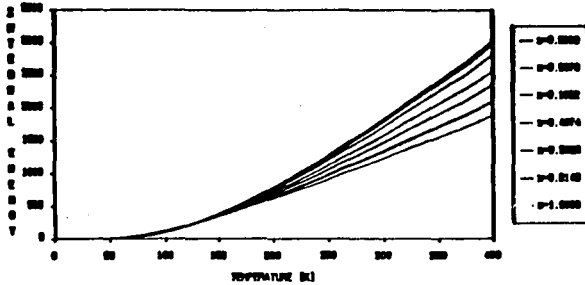


FIGURE 3.  
Internal vibrational energy contribution from the basal plane for the different values of the parameter  $x$ .

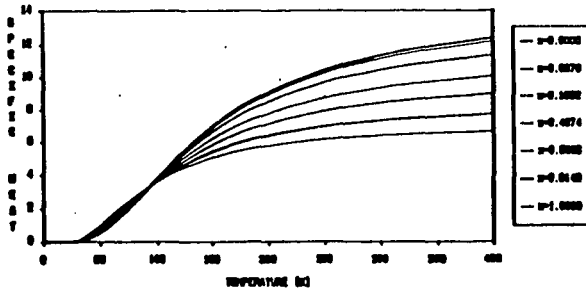


FIGURE 4.  
Lattice specific heat as function of temperature for the different  $x$  values.

#### 4. CONCLUSIONS

It is interesting to note the evolution of the GDOS as function of the oxygen content. In figure 2 is shown the evolution of GDOS for the copper and oxygen in basal plane running from  $YBa_2Cu_3O_4$  to the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compounds. In figure 2a the copper vibration around 20 meV is spreaded out in

the range from 17 to 24 meV. It can be seen in the next plot, figure 2b, the copper peak remains the same and appears three small peaks near to 30, 40 and 65 meV, belonging to the oxygen vibrations. In the following figures we can say that the same three oxygen peaks settle down increasing their intensity as  $x$  goes to zero, acquiring some structure after  $x = 0.037$  and reducing the gap between 30 and 40 meV. In figure 3 can be observed the general behaviour of the vibrational energy (in meV) as function of temperature for the different oxygen contents worked out. It can be seen that the greater the oxygen vacancies the smaller the vibrational energy. Finally, the figure 4, showing the different plots for specific heat calculations, reveals a crossing point for all curves at 95 K approximately. Of course our model does not include information that could explain the specific heat anomaly reported in Y-Ba-Cu-O compounds at the transition temperature, but it is worthwhile to comment that the crossing appears very close to highest  $T_c$  reported for this family. On the other hand the model seems to reproduce the measurements made in superconducting compounds at zero magnetic field reported by Sasaki et al.<sup>6</sup>

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Programa Universitario de Superconductores de Alta Temperatura de Transición at UNAM.

#### REFERENCES

- 1) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao, Z.J. Huang and Y.Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 58, 405 (1987).
- 2) J.B. Goodenough and A. Manthiram, *Progress in High Temperature Superconductivity* 5 (1988) 18.
- 3) A. Junod, D. Eckert, T. Graf, G. Triscone and J. Müller, *Physica C* 162-164 (1989) 1401.  
G. Triscone, A. Junod and J. Müller, *Physica C* 162-164 (1989) 470.  
R.M. MacFarlane, M.C. Krantz, H.J. Rosen and V.Y. Lee, *Physica C* 162-164 (1989) 1091.
- 4) E. Yépez, A. Calles, J.J. Castro, A. Cabrera and A. Salcido, *Physica C* 162-164 (1989) 1497.
- 5) J.J. Rhyne, D.A. Neumann, J.A. Gotsis, F. Beech, L. Toth, S. Lawrence, S. Wolf, M. Osafsky and D.U. Gubser, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 2294.
- 6) T. Sasaki, O. Nakatsu, N. Kobayashi, A. Tokiwa, M. Kikuchi, A. Liu, K. Hiraga, Y. Syono and Y. Muto, *Physica C* 156 (1988) 395.

## HIGH FREQUENCY VIBRATIONS IN THE $YBaCuO$ SUPERCONDUCTOR\*

J. J. CASTRO<sup>1</sup>, E. YEPEZ<sup>2</sup>†, A. CABRERA<sup>3</sup>, F. RAMOS-GOMEZ<sup>3</sup>, A. CALLES<sup>3</sup>, A. SALCIDO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CINVSTAV, IPN, Apdo. Postal 14-740, 07000 México D.F.

<sup>2</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, 07738 México D.F.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Postal 70-646, 04510 México D.F.

We perform a theoretical calculation of the effective temperature  $T_{eff}$  for the high  $T_c$  superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$  as a function of the force constants in a lattice dynamic model. From the partial phonon density of states it is shown how  $Cu$  atoms might have higher frequency vibrations than  $O$  atoms and therefore higher  $T_{eff}$ .

It is generally accepted that high temperature superconductivity can not be explained only in terms of the traditional electron-phonon coupling. Nevertheless there has been great interest in studying the vibrational properties of high  $T_c$  superconductors. This interest has been motivated by apparent vibrational anomalies near  $T_c$ <sup>1,2</sup>.

Recently Ikeda et al<sup>3</sup> performed inelastic neutron scattering experiments and their results were interpreted to suggest Debye temperatures of 500 and 2000  $K$  for  $Cu$  ions in  $La_2CuO_4$  and  $YBa_2Cu_3O_7$  respectively, and 1400  $K$  for the  $O$  ions in both compounds. They also found effective temperatures  $T_{eff} = 750$   $K$  for  $Cu$  and 550  $K$  for  $O$  in  $YBa_2Cu_3O_7$ . These were determined from the recoil spectra of neutrons in the eV energy range and the Debye model for the density of states.

Subsequent neutron resonance absorption experiments were carried out by Mook et al<sup>4</sup> for <sup>65</sup> $Cu$  in  $YBa_2Cu_3O_7$  at room temperature finding an effective temperature for  $Cu$  in the compound of  $297 \pm 28$   $K$ , not very different from the value of  $314 \pm 28$   $K$  corresponding to metallic copper. Kwei et al<sup>5</sup> used pulsed-neutron powder diffraction data to study both isotropic and anisotropic thermal parameters and the corresponding Debye-Waller temperatures. Their results are smaller by a factor of 2-3 as compared to those obtained by Ikeda et al<sup>3</sup>, and have better agreement with the results reported by Mook et al<sup>4</sup>.

$T_{eff}$  is a measure of the mean kinetic energy of individual atoms and thus gives information of the characteristics of the phonon spectrum. As it is clear from the results mentioned above the experimental determination of the Debye and effective temperatures are still contradictory.

It is the purpose of the present work to perform a theoretical calculation of the effective temperature

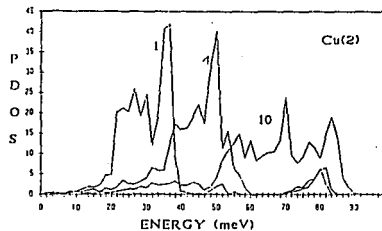


FIGURE 1

PDOS (a.u.) for the  $Cu(2)$  atom. The numbers 1, 4 and 10 denote the factors that multiply the  $Cu$  force constants. Curve 1 corresponds to the original Born model calculation.

\* This work was partially supported by the PUSCATT, UNAM and by CONACyT, México.

† Supported in part by COFAA.



$T_{eff}$  for each atomic species for the high  $T_c$  superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$ , and study the possibility of the existence of high frequency vibrations as suggested by Ikeda et al<sup>3</sup>.  $T_{eff}$  is determined from the mean kinetic energy for each atom calculated from the phonon density of states obtained from an actual lattice dynamic calculation based in a model similar to the one reported before<sup>6</sup>. The calculation was performed using a Born-like ionic model for 3,000 random points in the reciprocal space.

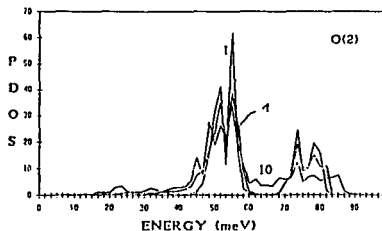


FIGURE 2

PDOS (a.u.) for the O(2) atom. The numbers 1, 4 and 10 denote the factors that multiply the Cu force constants. Curve 1 corresponds to the original Born model calculation.

We present in Figures 1 and 2 the behaviour of the partial phonon density of states for Cu and O for different values of the force constants which are shown in Table 1. As can be seen as we increase the interaction,

TABLE 1  
Force Constants (Kdyn/cm)  
The numbers 1, 4 and 10 denote the factors that multiply the original Cu force constants.

Atoms	1	4	10
Cu(1) - O(1)	127	127	127
Cu(1) - O(4)	147	147	147
Cu(1) - Ba	21	87	219
Cu(2) - O(4)	76	76	76
Cu(2) - O(3)	123	123	123
Cu(2) - Y	28	112	281

the phonon spectra for Cu moves towards higher frequencies as compared to O spectra. The corresponding  $T_{eff}$  are given in Table 2. The numbers 1, 4 and 10 in our figures and tables denote the factors that multiply the force constants for the Cu-Ba and Cu-Y atoms. The curve 1 is the original Born model calculation.

TABLE 2  
Effective Temperatures (K)  
The numbers 1, 4 and 10 denote the factors that multiply the original Cu force constants.

Atoms	1	4	10
Cu(1)	224	317	441
O(1)	392	393	394
O(4)	399	403	404
Ba	151	212	296
Cu(2)	265	366	507
O(3)	453	454	456
O(2)	455	456	458
Y	213	297	412

The results here presented showed that  $T_{eff}$  of a heavy atom in the superconductor compound can be different from that of the pure heavy atom metal. In particular our results suggest the possible existence of higher-frequency modes for Cu and O although the values obtained for the effective temperature are lower than those reported by Ikeda et al.

## REFERENCES

1. C. Thomsen, M. Cardona, B. Gegenheimer, R. Liu and A. Simon, Phys. Rev. **B37** (1988), 9860.
2. R.P. Sharma, L. E. Rehn, P. M. Baldo, and J. Z. Liu, Phys. Rev. Lett. **62** (1989), 2869.
3. S. Ikeda, M. Misawa, S. Tomiyoshi, M. Omori and T. Suzuki, Phys. Lett. **A134** (1988), 191.
4. H. A. Mook, J. A. Harvey and N. W. Hill, Phys. Rev. **B41** (1990), 764.
5. G. A. Kwei, A. C. Lawson, W. L. Hults and J. L. Smith, Physica, **C175** (1991), 615.
6. A. Calles, E. Yepa, A. Cabrera, J. J. Castro and A. Salcido, Physica **C153-155** (1988), 108.

SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF A GAS OF FERMIONS IN 2 AND 3 DIMENSIONS

E. YEPEZ<sup>1\*</sup>, A. CALLES<sup>2\*</sup>, A. CABRERA<sup>2\*</sup>, J.J. CASTRO<sup>3</sup> and A. SALCIDO<sup>2\*</sup>

1 Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, Apdo. Postal 75-702, 07738 México, D.F.

2 Depto. Física, Fac. Ciencias, UNAM, Apdo. Postal 70-646, 04510 México, D.F.

3 Depto. Física, CINVESTAV, IPN, Apdo. Postal 14-740, México, D.F.

A gas of fermions is studied as function of temperature in order to determine its possible superconducting properties. It is found that there is an effective attraction between the particles which gives a second order phase transition due to a charge localization. Properties like transition temperature, coherence length, specific heat and energy gap are studied.

Recent studies concerning the possible mechanisms giving rise to pairing in high  $T_c$  superconductivity in oxides suggest the electron-phonon interaction alone is not enough to explain the observed transition. This means we must look for possible pairing mechanisms involving interaction between electrons not mediated through the lattice vibration. There has been already some publications concerning the possibility of superconducting transitions in dilute electron gas where it is shown<sup>1</sup> that in the electron lattice picture, the Coulomb interaction leads under certain assumptions to the mathematical structure of the BCS theory. It also has been shown<sup>2</sup> that s-wave superconductivity can be present for an electron gas at densities  $r_s > 35$ .

Based on these ideas, in order to study the phase transition that could be connected with the superconducting phase, we performed a self-consistent temperature dependent Hartree-Fock calculation for the electron gas in 2 and 3 dimensions.

Our model is based on a deformable jellium system whose energy is given by

$$E = \sum_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle - \sum_{\mathbf{R}} \int \eta(\mathbf{R}) V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle + \\ 1/2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \langle n_{\mathbf{k}'} \rangle + \\ 1/2 \int \eta(\mathbf{R}) \eta(\mathbf{R}') V(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \quad (1)$$

where  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$  corresponds to the Fermi-Dirac distribution and  $\eta(\mathbf{R})$  is the background density.

If we allow for a variation of  $\eta(\mathbf{R})$  the optimum value for the energy is given by<sup>3</sup>

$$E = \sum_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle - 1/2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \langle n_{\mathbf{k}'} \rangle \quad (2)$$

showing an effective attraction between the electrons as a result of local charge neutrality.

Equation (2) is solved through a self consistent Hartree-Fock method with orbitals of the form

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{n})} \quad (3)$$

where the coefficients  $C_{\mathbf{n}}$  are to be determined as functions of the temperature  $T$  and density  $r_s = r/a_0$ . The matrix elements  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  are calculated using a screened coulombic potential.

\* Supported in part by COFAA.

\* Partially supported by PUSCATT-UNAM and CONACYT, México.

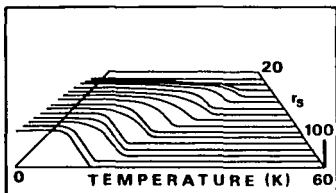


FIGURE 1

Electron charge density at  $r=0$  for the 2D case.

The solution for the electron charge density at  $\underline{r} = 0$  is presented in Fig. 1 for the two dimensional (2D) case. From this Figure it can be seen the transition from the homogeneous case (plane wave solution) to a localized solution arising from an electron gas localization. This happens for fixed  $T$  as  $r_s$  increases (low density), whereas for a given  $r_s$  the transition occurs as  $T$  decreases. Fig. 2 shows an energy gap below the transition temperature.

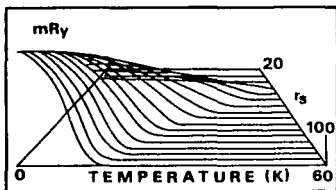


FIGURE 2

Energy gap between the localized and normal state divided by the normal state energy in 2D.

The general behaviour is essentially the same in 2 and 3 dimensions differing only in the values at which the phase transition occurs. In 2D at  $T=0$  K the localized state appears at  $r_s = 32$  whereas for 3D is at  $r_s = 37$ . The maximum value for the transition temperature  $T_c = 60$  K

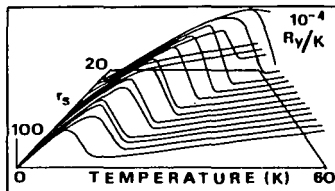


FIGURE 3

Specific heat for the 2D case.

can be obtained at  $r_s = 40$ .

The total charge localized in a region of  $\lambda$  (wavelength of the charged density wave) is in average  $2e$ . The  $\lambda$  could be interpreted as a coherence length.

Thus the solution obtained shows an instability of the electron gas against a pair correlated state. This correlation is arising in the configuration space having a different meaning to the Cooper pair.

The calculated specific heat is plotted in Fig.3, showing the typical behaviour of a second order phase transition.

We have shown how the electron gas can become unstable against the formation of a pair correlated state. This can happen at low densities ( $r_s > 32$  for 2D and  $r_s > 37$  for 3D) and not very high temperatures ( $T < 60$  K), having a strong resemblance of what might be a superconducting state. It is worthwhile to note that for the 3D case, moving the intensity of the screened interaction, we obtained transition temperatures up to 120 K at densities near  $r_s = 40$ .

#### REFERENCES

1. L.G.J. Van Dijk and G. Vertogen, Phys. Lett. A115 (1986) 63.
2. S. Kùchenhoff and P. Wùlfle, Phys. Rev. B38 (1988) 935.
3. A Cabrera y A. Calles, Rev. Mex. Fis. 33 (1987) 194.

APÉNDICE B

SIMULACIONES DE FONONES

**PRECISION™**

---

**FLEXIBLE DISKS** *Manufactured by Xidex®*

---