

05.4

Экспериментальное определение пространственного распределения электронных дефектов в решетках $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

© Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: ppseregin@hotmail.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2007 г.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) показано, что дырки, появляющиеся в результате замещения La^{3+} на Sr^{2+} в решетке $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди, тогда как электроны, появляющиеся в решетке $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ за счет замещения ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , локализованы в подрешетке меди. Эти результаты находятся в согласии с моделью, предполагающей, что механизм, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость в решетках $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией.

PACS: 74.72.-h, 61.18.Fs

Введение. В настоящее время предложено много различных моделей для объяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости [1], но лишь немногие из них доведены до состояния, когда возможно не только делать заключение о соответствии их с известными экспериментальными фактами, но и делать предположения о новых ожидаемых эффектах. В частности, в работе [2] результаты исследований свойств высокотемпературных сверхпроводников системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ проанализированы в рамках модели, предполагающей, что механизм, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреля-

ционной энергией. В этой модели постулируется, что при достаточно низких температурах допированные дырки в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ жестко локализованы в CuO_2 -плоскости на ионах кислорода, принадлежащих кислородному октаэдру (они занимают кристаллографические позиции $\text{O}(2)$), а допированные электроны в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ — на ионах меди.

Справедливость указанного предположения может быть проверена путем сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. В результате такого сравнения оказывается возможным измерить эффективные заряды атомов, а отклонение зарядов от стандартных значений дает возможность судить о пространственном распределении электронов и дырок.

Перспективным методом экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия на „кристаллических“ зондах, т. е. зондах, ГЭП на ядрах которых возникает преимущественно за счет ионов кристаллической решетки [3]. В частности, для решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ следует использовать эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$: при легировании указанных соединений изотопом ^{67}Cu кристаллический зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$ после радиоактивного распада ^{67}Cu оказывается в медных узлах решеток, а при легировании указанных соединений изотопом ^{67}Ga кристаллический зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$ после радиоактивного распада ^{67}Ga оказывается в узлах редкоземельного металла.

Методика эксперимента. Мессбауэровские источники готовились методом диффузии изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga в готовые керамики $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при температурах 500–650°C в течение 2 h в атмосфере кислорода. Все исходные образцы были однофазными. Для соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x = 0.1, 0.15, 0.20, 0.30$ получены температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 25, 37, 27, < 4.2$ К. Для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ состав с $x = 0$ не переходил в сверхпроводящее состояние вплоть до 4.2 К, а для состава с $x = 0.15$ получено значение $T_c = 22$ К. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин T_c . Изотопы ^{67}Cu и ^{67}Ga получали по реакциям $^{67}\text{Zn}(n, p)^{67}\text{Cu}$ и $^{67}\text{Zn}(p, n)^{67}\text{Ga}$ с последующим выделением безносительных препаратов материнских изотопов методом „сухой“ химии [4]. Мессбауэровские

спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ снимались со стандартным поглотителем ZnS при 4.2 К в стеклянном криостате, причем доплеровский модулятор, источник и поглотитель находились в жидком гелии.

Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ керамик $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие единственному состоянию дочерних атомов $^{67}\text{Zn}^{2+}$ как в узлах меди, так и в узлах лантана.

Компоненты тензора кристаллического ГЭП рассчитывались в рамках модели точечных зарядов по формулам:

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left[\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right] = \sum_k e_k^* G_{ppk},$$

$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk},$$
(1)

где k — индекс суммирования по подрешеткам, i — индекс суммирования по узлам подрешетки, q, p — декартовы координаты, e_k^* — заряды атомов k -подрешетки, r_{ki} — расстояние от ki -иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы G_{ppk} и G_{pqk} подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 Å (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах). Решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ представлялись в виде суперпозиции четырех подрешеток: $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$ и $(\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$. Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ положения атомов в элементарной ячейке и зависимости постоянных решеток от x взяты из [5]. Координаты атомов в элементарной ячейке и постоянные решетки $(\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$ брались согласно [6]. В уравнении (1) атомам приписаны индексы: (La, Sr) и Nd — $k = 1$, Cu — $k = 2$, O(1) — $k = 3$, O(2) — $k = 4$.

Тензоры решеточных сумм U_{pq} от всех подрешеток La(Sr), Nd и Cu диагональны в кристаллографических осях, аксиально симметричны (это согласуется с экспериментальными данными), а их главные оси направлены по кристаллографической оси c .

Обсуждение экспериментальных результатов. Соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ позволяют определить постоянную квадрупольного взаимодействия $C = eQV_{zz}(1 - \gamma)$ и параметр асимметрии $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ (здесь $V_{xx}, V_{yy},$

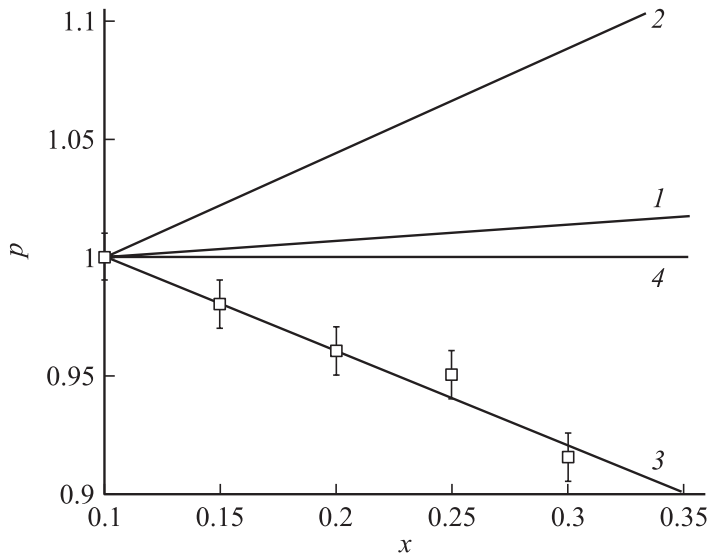


Рис. 1. Зависимость $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0.1)}$ от x для узлов меди решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ для моделей (1)–(4), приведенных в тексте. Точками представлены данные по величинам $P = \frac{C(x)}{C(x=0.1)}$, полученные методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn).

V_{zz} — компоненты тензора кристаллического ГЭП, eQ — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn , γ — коэффициент Штернхеймера), тогда как использование модели точечных зарядов позволяет определить лишь компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} и параметр асимметрии. Поскольку отсутствуют надежные данные по величинам eQ и γ , то для керамики $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ мы воспользовались сравнением отношений: $P = \frac{C(x)}{C(x=0.1)}$ и $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0.1)}$, так как указанные отношения не должны зависеть от коэффициента Штернхеймера и квадрупольного момента ^{67}Zn (здесь $C(x)$, $V_{zz}(x)$ и $C(x=0.1)$, $V_{zz}(x=0.1)$ обозначают соответствующие величины для керамики $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с текущим значением x и $x=0.1$). На рис. 1 приведены зависимости $p(x)$ для узлов меди, а на рис. 2 — для узлов лантана. Расчет V_{zz} был проведен для четырех моделей: 1) дырка находится в подрешетке меди; 2) дырка находится в подрешетке O (1); 3) дырка находится в подрешетке O (2);

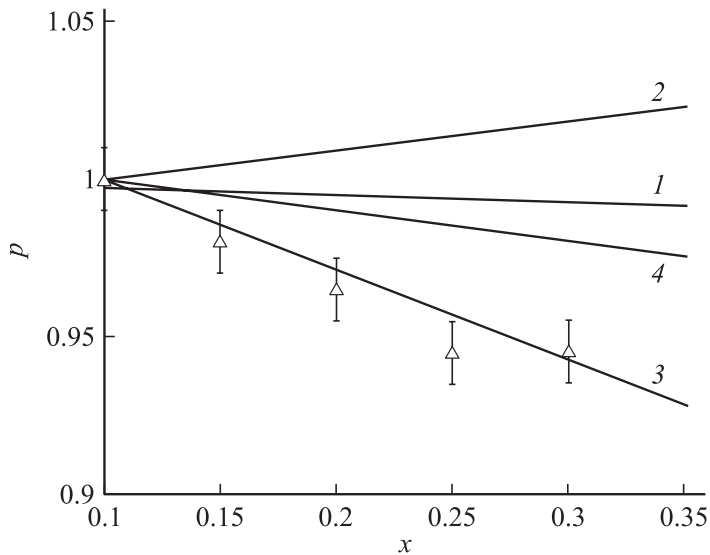


Рис. 2. Зависимость $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0.1)}$ от x для узлов лантана решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ для моделей (1)–(4), приведенных в тексте. Точками представлены данные по величинам $P = \frac{C(x)}{C(x=0.1)}$, полученные методом эмиссионной мессбаэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn).

4) дырка равномерно распределена между подрешетками O(1) и O(2). Как видно из рис 1 и 2, уменьшение $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0.1)}$ с ростом x для центров Zn^{2+} в узлах меди и лантана может быть количественно объяснено, если дырка преимущественно локализована в подрешетке атомов кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди.

Соединение $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Существенно, что для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди соединения $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ наблюдается отличное от нуля квадрупольное взаимодействие: $C = 15.5 \pm 0.5$ МГц, $\eta < 0.2$. Это находится в явном противоречии с данными по антиферромагнитному резонансу (АФМР) и ядерному магнитному резонансу (ЯМР) на ядрах ^{63}Cu : спектры АФМР для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при $x < 0.13$ отвечают присутствию ядерного квадрупольного взаимодействия, тогда как для соединения $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в спектре ЯМР отсутствуют эффекты квадрупольного взаимодействия [7,8].

Расчет тензора ГЭП для узлов меди решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ был проведен для трех моделей, различающихся местом локализации компенсирующего электрона, появляющегося при замещении ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} : заряд равномерно распределен по узлам меди ($V_{zz} = 0.788 \text{ e}/\text{\AA}^3$), заряд равномерно распределен по узлам O (1) ($V_{zz} = 0.768 \text{ e}/\text{\AA}^3$), заряд равномерно распределен по узлам O (2) ($V_{zz} = 0.824 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Из этих данных следует, что значение V_{zz} лишь слабо зависит от конкретной модели распределения заряда атомных центров по узлам решетки, причем все эти значения близки к величине V_{zz} для решетки $\text{Nd}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$. Иными словами, исчезновение эффектов квадрупольного взаимодействия в спектрах ЯМР ^{63}Cu для керамики $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ нельзя объяснить перестроением локального окружения атомов меди или локализацией компенсирующего электрона в подрешетках O (1) и O (2).

Очевидно, для такого объяснения следует учесть изменение электронной структуры центров меди при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Действительно, для центров Cu^{2+} суммарный ГЭП на ядрах ^{63}Cu создается как ионами решетки (V_{zz}), так и валентными электронами иона меди (W_{zz}):

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R_0)W_{zz}, \quad (2)$$

причем вклады от ионов решетки и валентных электронов атома-зонда различаются по знаку (здесь eQ — квадрупольный момент ядра ^{63}Cu ; γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера иона Cu^{2+}). Следовательно, уменьшение eQU_{zz} для центров ^{63}Cu при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ объясняется уменьшением вклада в ГЭП на ядрах ^{63}Cu от валентных электронов меди, т.е. следует предположить такое изменение электронной структуры меди, которое приведет к уменьшению валентного вклада в ГЭП на ядрах ^{63}Cu .

Мы провели количественную оценку изменения величины $eQ(1 - R_0)W_{zz}$ для центров меди при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (использовалась модель, когда заряд равномерно распределен по узлам меди, $Q = -0.211 \text{ b}$, $\gamma = -25$ [9]). Для решетки Nd_2CuO_4 мы получили $eQ(1 - \gamma)V_{zz} = -162.5 \text{ MHz}$, и поскольку из спектров АФМР ^{63}Cu керамики Nd_2CuO_4 получено $|eQU_{zz}| = 28.2 \text{ MHz}$ [7], то имеем $eQ(1 - R_0)W_{zz} = +190.7 \text{ MHz}$. Для решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$

мы получили для $eQ(1 - \gamma)V_{zz} = -162.1$ МГц, и поскольку из спектров ЯМР ^{63}Cu для керамики $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ получено $eQU_{zz} = 0.0$ МГц [8], то имеем для $eQ(1 - R_0)W_{zz} = +162.1$ МГц. Таким образом, переход от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ сопровождается уменьшением вклада в ГЭП на ядрах ^{63}Cu от валентных электронов на 28.6 МГц. С другой стороны, ожидаемое уменьшение валентного вклада из-за изменения электронной структуры меди от $3d^9$ (в Nd_2CuO_4) до $3d^{9.15}$ (в $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$) составляет 28.6 МГц (одна дырка на $3d$ оболочке меди приводит к $|eQ(1 - R_0)W_{zz}| = 197$ МГц [9]). Это совпадает со значением 28.6 МГц, полученным из данных ЯМР ^{63}Cu .

Заключение. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) определены параметры тензора кристаллического ГЭП в катионных узлах решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП показано, что дырки, появляющиеся в результате замещения La^{3+} на Sr^{2+} в решетке $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди, тогда как электроны, появляющиеся в решетке $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ за счет замещения ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , локализованы в подрешетке меди. Эти результаты находятся в согласии с моделью авторов [2], предполагающей, что механизмом, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией.

Список литературы

- [1] *Копцев Ю.В.* // УФН. 2002. Т. 172. С. 712.
- [2] *Мицен К.В., Иваненко О.М.* // УФН. 2004. Т. 174. С. 545.
- [3] *Серегин П.П.* Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб.: Изд. СПбГПУ, 2002. 169 с.
- [4] *Бондаревский С.И., Еремин В.В., Серегин Н.П.* // Материалы V Всероссийской конференции „Фундаментальные исследования в технических университетах“. СПб., 2001. С. 121.
- [5] *Tarascon J.M., Greene L.H.* // Science. 1987. V. 236. P. 1373.
- [6] *Sadowski W., Hagemann H., Francois M., Bill H., Peter M., Walker E., Yvon K.* // Physica C. 1990. V. 170. P. 103.

- [7] *Yoshimari Y., Yasuoka H., Shimizu T., Takagi H., Tokura Y., Uchida Sh.-I.* // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. P. 36.
- [8] *Zheng G., Kitaoka Y., Oda Y., Yasayama K.* // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. P. 1910.
- [9] *Seregin P.P., Masterov V.F., Nasredinov F.S., Seregin N.P.* // Phys. stat. sol. (b). 1997. V. 201. P. 269.