

©1995

## РАСЧЕТ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ И ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В $TmBa_2Cu_3O_6$

*О.В. Лавизина*

Казанский государственный университет,  
420008, Казань, Россия  
(Поступила в Редакцию 10 ноября 1994 г.)

Получены значения параметров кристаллического поля на ионах  $Tm^{3+}$  в  $TmBa_2Cu_3O_6$  с учетом вклада от индуцированных дипольных моментов ионов решетки. Значения дипольных моментов рассчитаны с помощью метода самосогласованного поля. Параметры кристаллического поля хорошо описывают имеющиеся экспериментальные данные по штарковской структуре ионов  $Tm^{3+}$  и «усиленного» ЯМР  $^{169}Tm$ . Величины параметров  $B_4^4$  и  $B_4^6$  определяются главным образом процессами переноса электрона от кислорода на редкоземельный ион. Малое значение параметра  $B_0^2$  объясняется как результат сложения больших компенсирующих вкладов от эффективных точечных зарядов и от индуцированных дипольных моментов ионов решетки.

В настоящей работе приведены вычисления параметров кристаллического электрического поля (КЭП) на ионах  $Tm^{3+}$  в соединении  $TmBa_2Cu_3O_6$ . Для расчета использована современная теория кристаллического поля для диэлектриков. В этой теории оператор кристаллического поля рассматривается в качестве эффективного оператора, а его параметры определяются как сумма аддитивных вкладов, учитывающих как поле точечных эффективных зарядов, диполей и квадруполей, так и эффекты перекрывания электронных орбит редкоземельного иона с орбитами ближайших лигандов.

С точки зрения понимания электронного строения соединений ряда  $ReBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  хаббардовский диэлектрик  $ReBa_2Cu_3O_6$  является одним из самых простых. На его примере мы надеемся подробно изучить влияние поляризуемости ионов решетки на кристаллическое поле. Очевидно, что полученные выводы могут быть распространены на весь ряд  $ReBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . В настоящее время нам известны лишь две работы [1,2], в которых анализировалось влияние поляризуемости решетки на электрические поля на ионах  $Er^{3+}$  и  $^{17}O$  в сверхпроводнике  $YBa_2Cu_3O_7$ . Сейчас мы рассматриваем более ясный пример, так как строение энергетических зон, определяющих проводимость в ВТСП, пока остается загадочным.

Элементарная ячейка соединения  $TmBa_2Cu_3O_6$  является тетрагональной. Редкоземельный ион  $Tm^{3+}$  расположен между двумя медь-кислородными слоями, образованными медью  $Cu(2)$  и кислородом  $O(2)$

и  $O(3)$ . В расчетах были использованы параметры элементарной ячейки из [3] и координаты атомов из [4]. Точечная симметрия в узлах тулия —  $D_{4h}$ . Эффективный оператор в электрическом поле кристалла выглядит следующим образом:

$$\mathcal{H} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 C_4^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 C_4^6, \quad (1)$$

где  $C_q^k$  — сферические тензорные операторы,  $B_q^k$  — параметры кристаллического поля.

Выражения для вкладов в параметры КЭП, обусловленные эффективными точечными зарядами, дипольными и квадрупольными моментами, хорошо известны (см., например, [5]). Параметры экранирования  $\sigma_2 = 0.601$  и  $\sigma_{4,6} = 0$  взяты согласно [6]. Значения радиальных интегралов равны (в атомных единицах (а.и.)):  $\langle r^2 \rangle = 0.64$ ,  $\langle r^4 \rangle = 1.043$ ,  $\langle r^6 \rangle = 3.528$  [7]. Эффективные заряды узлов решетки  $TmBa_2Cu_3O_6$  взяты в соответствии с ионной моделью кристалла (в а.и.  $q(Cu1) = 1$ ,  $q(Cu2) = 2$ ,  $q(Tm) = 3$ ,  $q(Ba) = 2$ ,  $q(O2) = q(O3) = q(O4) = -2$ ). Значения квадрупольных моментов ионов меди в позиции  $Cu2$  рассчитывались исходя из предположения, что основным состоянием  $Cu2$  является дырочное состояние типа  $|x^2 - y^2\rangle$  [2]. Значения индуцированных дипольных моментов рассчитывались методом самосогласованного поля, суть которого состоит в следующем: для каждой компоненты дипольного момента  $i$ -го узла  $d_i^\mu$  можно записать уравнение

$$d_i^\mu = \alpha_i (E_i^\mu(p) + E_i^\mu(d) + E_i^\mu(q)), \quad (2)$$

где  $\mu = x, y, z$ ;  $\alpha_i$  — поляризуемость  $i$ -го иона;  $E_i^\mu(p)$ ,  $E_i^\mu(d)$ ,  $E_i^\mu(q)$  — компоненты векторов напряженности электрического поля, создаваемого в  $i$ -м узле точечными зарядами, дипольными и квадрупольными моментами соответственно. Компоненты дипольных моментов можно вычислить, решая полученную систему из  $3N$  линейных уравнений ( $N$  — количество атомов в элементарной ячейке). Суммирование по кристаллической решетке при вычислении напряженности электрического поля, обусловленного дипольными и квадрупольными моментами, осуществлялось по всем атомам, находящимся в сфере радиусом  $\sim 40 \text{ \AA}$ . Вычисления решеточных сумм для напряженности электрического поля, создаваемого точечными зарядами, проводились по методу Эвальда. Поляризуемости для кислорода  $\alpha(O^2) = 1.717 \text{ \AA}^{-3}$  и меди  $\alpha(Cu^{2+}) = 0.65 \text{ \AA}^{-3}$  взяты из [8] и  $\alpha(Ba^{2+}) = 2.24 \text{ \AA}^{-3}$  из [9]. Полученные значения компонент дипольных моментов представлены

Таблица 1  
Значения дипольных моментов (в  $|e| \text{ \AA}$ )

Ион	Координаты иона	$d^z$
Cu2	0, 0, 0.3618c	0.03245
Ba	0.5, 0.5, 0.1948c	0.22024
O4	0, 0, 0.1530c	0.15984
O2	0.5, 0, 0.3798c	-0.12903
O3	0.5, 0, 0.3798c	-0.12903

в табл. 1. Дипольные моменты  $T_m$ ,  $Cu1$ , а также  $x$ - и  $y$ -компоненты дипольных моментов в позициях остальных ионов равны нулю из соображений симметрии.

Вклады в параметры КЭП, обусловленные эффектами перекрывания электронных орбит (редкоземельного иона и ионов кислорода в медь-кислородных плоскостях) типа плотность-плотность, рассчитывались по таблицам работы [7].

Эффекты перекрывания электронных орбит обменного типа и влияние виртуальных процессов переноса электрона из  $2p$ -оболочек кислорода в  $4f$ -состояние редкоземельного иона учитывались по формулам [10]

$$B_1^k = \sum_{k,1} a^{(k)}(R_b)(-1)^q C_{-q}^k(\theta_b, \varphi_b), \quad (3)$$

$$a^{(k)}(R_b) = \sum_b \frac{2k+1}{7} \left\{ 2 \left( T_\sigma S_\sigma + T_{2s} S_{2s} + \lambda_k^f T_\pi S_\pi \right) - \right. \\ \left. - \left( \varepsilon_{4f} + \frac{1}{R_b} - \varepsilon_R - \varepsilon_b + a \right) \left( S_\sigma^2 + S_{2s}^2 + S_\pi^2 \right) - \right. \\ \left. - \varepsilon_{2p} S_\sigma^2 - \varepsilon_{2s} S_{2s}^2 - \lambda_k^f \varepsilon_{2p} S_\pi^2 + \Delta_{4f,2s} \gamma_{4f,2p0}^2 + \Delta_{4f,2s} \gamma_{4f,2s}^2 + \lambda_k^f \Delta_{4f,2p} \gamma_{4f,2p1}^2 + \right. \\ \left. + \left( 2 - \frac{n}{14} \right) g_k^f F^{(k)} \left[ \gamma_{4f,2p0}^2 + \gamma_{4f,2p0} S_\sigma + \gamma_{4f,2s}^2 + \gamma_{4f,2s} S_{2s} + \right. \right. \\ \left. \left. + \lambda_k^f \left( \gamma_{4f,2p1}^2 + \gamma_{4f,2p1} S_\pi \right) \right] \right\}. \quad (4)$$

В (3) и (4) через  $R_b$ ,  $\theta_b$ ,  $\varphi_b$  обозначены сферические координаты позиций ядер кислорода, ближайших к редкоземельному иону. Через  $S_\sigma$ ,  $S_{2s}$ ,  $S_\pi$  обозначены интегралы перекрывания ( $4f0|2p0$ ), ( $4f\pm 1|2p\pm 1$ ) и ( $4f0|2s0$ ) соответственно,  $T_\sigma$ ,  $T_{2s}$ ,  $T_\pi$  — двухцентровые интегралы оператора кинетической энергии. Они были рассчитаны на хартри-фоковских волновых функциях [11,12]. Через  $\lambda_k$  и  $g_k$  обозначены численные множители

$$g_k^f = \begin{cases} 4/15, & k=2, \\ 2/11, & k=4, \\ 100/429, & k=6, \end{cases} \quad \lambda_k^f = \begin{cases} 3/2, & k=2, \\ 1/3, & k=4, \\ -3/2, & k=6, \end{cases} \quad (5)$$

$n = 12$  — число электронов в  $4f$ -оболочке;  $F^{(k)}$  — параметры внутриаомного кулоновского отталкивания  $4f$ -электронов (параметры Слэтера):  $F^{(2)} = 0.63161$ ,  $F^{(4)} = 0.397235$ ,  $F^{(6)} = 0.286056$  [13];  $\varepsilon_{4f}$ ,  $\varepsilon_{2p}$ ,  $\varepsilon_{2s}$  — энергии Хартри-Фока, где  $\varepsilon_{4f} = -1.97378$  [13] и  $\varepsilon_{2p} = -0.1808$ ,  $\varepsilon_{2s} = -1.0744$  [14];  $a = 0.43$  [15] — параметр аппроксимации;<sup>1</sup>  $\varepsilon_R$ ,  $\varepsilon_b$  — энергии электрона в поле точечных зарядов, диполей и квадрупольей в позиции редкоземельного иона и кислорода соответственно вычислялись аналогично напряженности электрического поля при определении дипольных моментов. Энергии переноса  $\Delta_{4f2p} = 8.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,

<sup>1</sup> Все приведенные энергии в а.е.

Значения отдельных вкладок в параметры КЭП  $Tm^{3+}$   $TmBa_2Cu_3O_6$  (в  $cm^{-1}$ )

	$B_0^2$	$B_0^4$	$B_4^4$	$B_0^6$	$B_4^6$
$B_q^k(I)$	403.5	-731.1	472.5	43.9	151.7
$B_q^k(II)$	-343.1	-38.8	125.7	17.8	18.2
$B_q^k(III)$	-29.8	-	-	-	-
$B_q^k(IV)$	-26.5	164.7	-89.3	-35.8	-81.6
$B_q^k(V)$	85.1	-1397	757.9	466.0	1062
$B_q^k(VI)$	51.5	-17.9	9.7	-	-
$B_q^k(\Sigma)$	140.8	-2021	1277	492.0	1150
$B_q^k[^{19}]$	63	-2002	1276	508.8	1150

Примечание. I соответствует вкладу, обусловленному эффективными точечными зарядами, II — индуцированными дипольными моментами, III — квадрупольными моментами, IV — перекрыванием электронных орбит типа плотность-плотность, V — процессами переноса электрона из  $2p(O^2)$ -оболочек в  $4f(Tm^{3+})$ , VI — процессами переноса из  $2p(O^{2-})$ -оболочек в  $5d(Tm^{3+})$ ,  $\Sigma$  — суммарное значение параметров КЭП. В последней строке таблицы приведены значения параметров КЭП, определенные по экспериментальным данным [19].

$\Delta_{4f2s} = 26.5 \cdot 10^4 cm^{-1}$  [16]. Параметры ковалентности  $\gamma$  корректировались таким образом, чтобы суммарное значение параметра  $B_4^6$  было близко к значению, оцененному по экспериментальным данным неупругого рассеяния нейтронов и «усиленного» ЯМР  $^{169}Tm$  в  $TmBa_2Cu_3O_6$  [17], а именно  $\gamma_{4f2p1} = 0.022$ ,  $\gamma_{4f2p0} = -0.035$ ,  $\gamma_{4f2s} = 0.008$  а.и.

Таблица 3

Штарковские уровни энергии  $Tm^{3+}$  ( $^3H_6$ ) (в  $cm^{-1}$ ) и параметры ядерного спинового гамильтониана основного состояния  $E_0$

	Расчет	Эксперимент	Литературная ссылка
$E_0$	0	0	
$E_1$	117	126	[20]
$E_2$	117	-	[20]
$E_3$	200	173	
$E_4$	203	-	
$E_5$	279	-	
$E_6$	681	-	
$E_7$	681	-	
$E_8$	683	-	
$E_9$	719	-	
$E_{10}$	722	-	
$E_{11}$	722	-	
$E_{12}$	745	-	
$\gamma_{\perp}/2\pi$	5.90	5.30	[17]
$\gamma_{\parallel}/2\pi$	2.33	3.05	[17]

Для гармоник второго и четвертого порядков также учитывалось влияние процессов переноса электрона из  $2p$ -оболочки кислорода в пустую  $3d$ -оболочку редкоземельного иона [18]. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

С помощью полученного набора параметров КЭП были рассчитаны значения штарковских уровней энергии основного мультиплетта  $^3H_6$  иона  $Tm^{3+}$  в  $TmBa_2Cu_3O_6$  и параметры ядерного гамма-кванта  $^{169}Tm$   $\gamma_{\perp}$  и  $\gamma_{\parallel}$

$$\mathcal{H}_I = -\gamma_{\perp} \hbar (H_x I_x + H_y I_y) - \gamma_{\parallel} \hbar H_z I_z. \quad (6)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3 вместе с экспериментальными данными [17,20].

Из табл. 2 видно, что вклад в величину параметра КЭП  $B_0^2$  от наведенных дипольных моментов по абсолютной величине сравним с вкладом от точечных зарядов, и, таким образом, относительно небольшое значение  $B_0^2$ , наблюдаемое в экспериментах, объясняется как результат сложения больших по абсолютной величине, но противоположных по знаку вкладов. Подобная ситуация не является исключительной и уже возникала при расчетах параметров КЭП в  $LaCl_3$  [5]. Таким образом, согласие результатов вычислений и экспериментальных данных [16,18], видное из табл. 3, свидетельствует о том, что кристаллическое поле в хаббардовском диэлектрике  $TmBa_2Cu_3O_6$  может быть объяснено в рамках существующей теории кристаллического поля. Можно надеяться, что предпринятый анализ поможет лучше понять происхождение электрических полей на ядрах  $^{17}O$ ,  $Y$ ,  $Ba$  в ВТСП типа  $ReBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  при  $\delta \neq 0$ .

#### Список литературы

- [1] Еремин М.В., Куркин И.Н., Родионова М.П., Салихов И.Х., Седов Л.Л., Тагиров Л.Р. СФХТ **4**, 4, 716 (1991).
- [2] Гойденко И.А., Еремин М.В. СФХТ **4**, 3, 451 (1991).
- [3] Graf T. J. Less-Com. Met. **159**, 349 (1990).
- [4] Mesot J., Allenspach P., Staub U., Furrer A. Phys. Rev. **B47**, 10, 6027 (1993).
- [5] Faucher M., Garcia D. Phys. Rev. **B26**, 10, 5451 (1982).
- [6] Gupta R.P., Rao B.K., Sen S.K. Phys. Rev. **A3**, 2, 545 (1971).
- [7] Garcia D., Faucher M. Phys. Rev. **B30**, 4, 1703 (1984).
- [8] Schmidt P.C., Weiss A., Das T.P. Phys. Rev. **B22**, 9, 4167 (1980).
- [9] Mahan G.D. Solid State Commun. **33**, 797 (1980).
- [10] Еремин М.В. Опт. и спектр. **68**, 4, 860 (1990).
- [11] Freeman A.J., Watson R.E. Phys. Rev. **127**, 6, 2058 (1962); Еремин М.В., Ивойлова Э.Х., Кудров В.Н. Док. ВИНТИ № 1817-77. М. (1977). 16 с.
- [12] Clementy E., McLean A.P. Phys. Rev. **133**, 2A, 419 (1964); Еремин М.В. Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А.Каплянского. Л. (1989). С. 30-44.
- [13] Старостин Н.В., Сизова Г.А. Спектроскопия кристаллов. Л. (1985). С. 70-78.
- [14] Fuchikami N. J. Phys. Soc. of Jap. **28**, 4, 871 (1970).
- [15] Newman D.J., Curtis M.M. J. Phys. Chem. Solids. **30**, 2731 (1969).
- [16] Anikeenok O.A., Eremim M.V., Falin M.L., Meiklyar V.P. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 1557 (1982).
- [17] Luetgemeier H., Egorov A.V., Wagener D. Proc. of the fourth German-Soviet Bilateral Seminar on High- $T_c$  Temperature Superconductivity. (St. Petersburg, October, 1991).
- [18] Еремин М.В., Каминский А.А., Корниенко А.А. ФТТ **24**, 6, 1842 (1982).
- [19] Bakharev O.N., Dooglav A.V., Egorov A.V., Luetgemeier H., Rodionova M.P., Teplov M.A., Volodin A.G., Wagener D. Appl. Magn. Reson. **3**, 613 (1992).
- [20] Allenspach P., Staub U., Mesot J., Faut F., Guillaume M., Furrer A., Mutka H. Labor fuer Neutronenstreuung. ETH Zuerich. Progress Report (Januar-Dezember 1990). LNS 154. P. 22-23.