

УДК 538.945:539.166

©1994

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

П. П. Серегин, В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насрединов, Н. П. Серегин,
Ч. С. Саидов, К. Х. Бабамуратов

На основе оригинальных данных по мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{133}Ba (^{133}Cs), ^{155}Eu (^{155}Gd), расчетов тензора кристаллического градиента электрического поля (ГЭП) в узлах решеток и литературных данных ядерного магнитного резонанса ^{17}O определены эффективные заряды всех атомов решеток $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R — редкоземельный металл или иттрий) и сделан вывод о преимущественной локализации дырок на центрах цепочечного кислорода. Определен коэффициент Штернхеймера для ионов Cu^{2+} и выделен валентный вклад в ГЭП для центров меди решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: для центров $\text{Cu}(2)$ z -оси тензоров валентного кристаллического и суммарного ГЭП совпадают с кристаллографической осью c ; для центров $\text{Cu}(1)$ z -ось тензора валентного ГЭП направлена по кристаллографической оси a , что отвечает дырке на $3d$ -орбитали меди, расположенной в плоскости bc .

Эффективные заряды атомов в кристаллических решетках могут быть определены из сопоставления экспериментальных и расчетных значений параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП). Наиболее информативными в этом отношении для решеток типа $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ являются методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на изотопах ^{17}O [1] и ^{63}Cu [2,3] (здесь R — редкоземельный металл (РЭМ)). Определяемые из спектров ЯМР и ЯКР ^{17}O и ^{63}Cu компоненты диагонализированного тензора ГЭП на ядре-зонде U_{pp} в принципе могут быть рассчитаны, а параметры используемой в расчетах модели, содержащие информацию об атомной и электронной структуре кристалла, в частности о распределении зарядов по узлам решетки, подгоняются до достижения согласия с экспериментом. При этом обычно для зондов ^{17}O и ^{63}Cu ГЭП разделяется на две составляющие

$$U_{pp} = (1 - \gamma)V_{pp} + (1 - R_0)W_{pp}, \quad (1)$$

где V_{pp} и W_{pp} — компоненты тензоров ГЭП, создаваемого соответственно ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП) и валентными электронами атома-зонда (валентный ГЭП); γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера; p — декартовы координаты.

Кристаллический ГЭП может быть рассчитан с помощью модели точечных зарядов [4], а валентный — с помощью различных

квантово-механических методов [5,6]. Однако квантовые расчеты содержат, как правило, достаточно большое число параметров, произвол в выборе которых вместе с отсутствием надежных значений коэффициентов Штернхеймера вызывает неопределенность дальнейшего определения зарядов в узлах решетки. Чтобы исключить подобную неопределенность и вместе с тем упростить интерпретацию, выгодно использовать такие зонды, для которых в выражении (1) можно пренебречь валентным членом, а расчет тензора ГЭП проводить в рамках апробированной модели точечных зарядов.

Эти обстоятельства побудили нас предложить и реализовать для экспериментального определения параметров тензора ГЭП в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию (ЭМС) на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) [7], ^{133}Ba (^{133}Cs) [7] и ^{155}Eu (^{155}Gd) [8]. Во всех перечисленных случаях после распада материнского изотопа в узле решетки оказывается зонд, для которого ГЭП на ядре создается только ионами кристаллической решетки [8,9].

Однако даже для указанных зондов число измеряемых параметров уступает числу определяемых величин. В настоящей работе мы демонстрируем, что наиболее эффективным способом решить последнюю проблему является привлечение для интерпретации данных ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{133}Ba (^{133}Cs), ^{155}Eu (^{155}Gd) и данных ЯМР и ЯКР ^{17}O [1], ^{63}Cu [2,3], ^{137}Ba [10]. Хотя считается, что для зондов ^{17}O и ^{63}Cu в соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ нельзя пренебречь валентным вкладом в ГЭП [6], в настоящей работе демонстрируется ограниченность последнего утверждения в отношении некоторых кристаллографических позиций кислорода в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Кроме того, будет показано, что и для центров ^{63}Cu можно выделить вклад в ГЭП от ионов кристаллической решетки, если проводить сравнение температурных зависимостей U_{pp} и V_{pp} в узлах меди. Наконец, демонстрируется возможность экспериментального определения коэффициентов Штернхеймера γ для ионов Cu^{2+} , что позволяет сделать заключение об электронной структуре центров меди.

1. Расчет тензора кристаллического ГЭП

Тензоры кристаллического ГЭП в узлах решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ рассчитывались в приближении точечных зарядов. Решетка $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представлялась в виде суперпозиции восьми подрешеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)$, а компоненты тензора для j -узла записывались в виде суммы вкладов отдельных подрешеток

$$U_{pqj} = \sum_k e_k^* G_{pqkj},$$

$$G_{ppkj} = \sum_i \{3(p_{ikj}^2)/r_{ikj}^2 - 1\}/r_{ikj}^3,$$

$$G_{pqkj} = \sum_i (3p_{ikj}q_{ikj}/r_{ikj}^5),$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам ($k = 1$ для R, $k = 2$ для Ba, $k = 3$ для Cu(1), $k = 4$ для Cu(2), $k = 5$ для O(1), $k = 6$ для O(2),

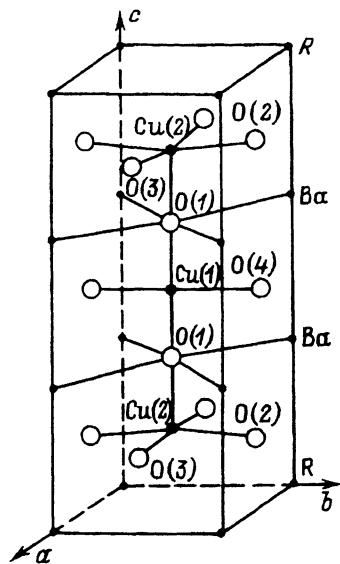


Рис. 1. Элементарная ячейка $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

$k = 7$ для $\text{O}(3)$ и $k = 8$ для $\text{O}(4)$); e_k^* — эффективные заряды ионов k -подрешетки; i — индекс суммирования по узлам внутри подрешетки; r_{ikj} — расстояние от i -узла k -подрешетки до узла j -подрешетки; p, q — декартовы координаты.

Для расчета температурной зависимости компонент тензора кристаллического ГЭП в узлах решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ структурные параметры были взяты из работы [11], а для расчета тензора кристаллического ГЭП по ряду $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ — из работ [12,13]. Отметим, что в литературе встречаются разные варианты нумерации кислородных узлов. Принятые нами обозначения показаны на рис. 1.

Решеточные суммы G_{ppkj} и G_{pqkj} рассчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30\AA . Тензоры решеточных сумм от всех подрешеток оказались диагональными в кристаллографических осях. Главная компонента тензора кристаллического ГЭП V_{zz} определялась после подстановки в (2) значений e_k^* . Параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП N_{cr} рассчитывался по соотношению

$$N_{cr} = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz},$$

причем главные оси тензора ГЭП выбирались исходя из неравенства $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$.

Результаты расчетов для всех узлов решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с использованием структурных параметров различных авторов [11-13] близки друг к другу, а также близки к результатам наших расчетов для узлов $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [8].

2. Определение зарядов атомов решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

1) Д а н н ы е Э М С ^{67}Cu (^{67}Zn). В табл. 1 сведены данные по величинам eQU_{zz} и N в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, полученные методом ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) для керамик $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$) (здесь Q —

Параметры ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$, $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$, $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ керамик $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

R	^{67}Zn , 4.2 К				^{133}Cs , 4.2 К	^{155}Gd , 80 К
	eQU_{zz3} , МГц	N_3	eQU_{zz4} , МГц	N_4	eQU_{zz1} , МГц	S , мм/с
Nd	19.95	0.97	11.55	< 0.2	-49	1.70
Sm					-50	1.61
Eu					-47	1.48
Gd	20.05	0.97	11.70	< 0.2	-47	1.43
Dy					-44	1.19
Y	20.10	0.95	11.80	< 0.2	-45	1.19
Tm					-42	1.00
Yb	20.15	0.97	11.90	< 0.2		
	± 0.05	± 0.03	± 0.05		± 5	± 0.04

квадрупольный момент ядра ^{67}Zn , U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{67}Zn).

Ненадежность имеющихся в литературе значений γ для иона Zn^{2+} не позволяет сравнивать абсолютные значения экспериментальных и рассчитанных констант квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} , и поэтому приходится сравнивать отношения $P_{34} = eQU_{zz3}/eQU_{zz4}$ и V_{zz3}/V_{zz4} (здесь индексы 3 и 4 в соответствии с формулой (2) относятся к узлам Cu(1) и Cu(2)). В результате для определения зарядов атомов решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, кроме уравнения электронейтральности

$$e_1^* + 2e_2^* + e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + e_8^* = 0, \quad (3)$$

имеются еще три уравнения

$$\sum_k e_k^*(G_{zzk3} - P_{34}G_{zzk4}) = 0, \quad (4)$$

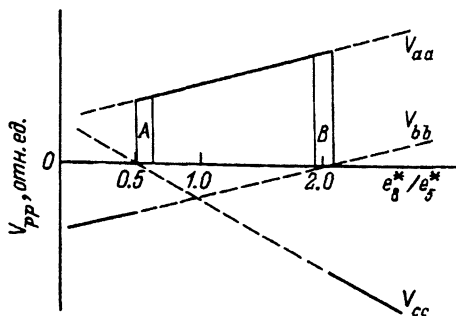
$$\sum_k e_k^*(G_{xxk3} - G_{yyk3} - N_3G_{zzk3}) = 0, \quad (5)$$

$$\sum_k e_k^*(G_{xxk4} - G_{yyk4} - N_4G_{zzk4}) = 0. \quad (6)$$

При решении системы уравнений (3)–(6) следует иметь в виду, что для узлов Cu(2) z -ось тензора кристаллического ГЭП по соображениям симметрии должна совпадать с кристаллической осью c , а согласно табл. 1, $V_{cc4} > 0$. Для узлов Cu(1) условие $eQU_{zz3} > 0$ (табл. 1) выполняется, только если $V_{zz3} = V_{aa3}$, но можно выделить две области, в которых выполняется условие $N_{cr3} \approx 1$ (рис. 2): область A вблизи $e_8^*/e_5^* = 0.5$ и область B вблизи $e_8^*/e_5^* = 2$. Это означает, что условие $N_3 \approx 1$ требует, чтобы заряд одного из кислородов, окружающих Cu(1), т.е. цепочечного O_4 или мостикового (апикального) $\text{O}(1)$, был

Рис. 2. Качественный ход зависимостей компонент тензора кристаллического ГЭП в узлах Cu(1) (штриховая линия) от соотношения зарядов ионов кислорода e_8^*/e_5^* .

Сплошная линия — главная компонента тензора кристаллического ГЭП.



вдвое меньше другого. Такое соотношение зарядов можно интерпретировать как дырку, находящуюся в одной из этих кислородных подрешеток. Модель *A* требует, чтобы дырка находилась преимущественно в подрешетке O(4), а модель *B* — в подрешетке O(1).

Однако уравнений (3)–(6) недостаточно для определения зарядов атомов восьми подрешеток. Поэтому в [7] мы сделали некоторые допущения относительно зарядов катионов, поскольку произвол в их выборе дает только малые ошибки в определении зарядов ионов кислорода. Примерами полученных таким образом для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ решений являются:

область *A*

$$e_1^* = 3.14, \quad e_2^* = 2.09, \quad e_3^* = e_4^* = 1.89, \quad e_5^* = -2.09, \quad (A1)$$

$$e_6^* = -1.93, \quad e_7^* = -1.83, \quad e_8^* = -1.30,$$

область *B*

$$e_1^* = 2.04, \quad e_2^* = 1.36, \quad e_3^* = e_4^* = 2.75, \quad e_5^* = -1.36,$$

$$e_6^* = -1.96, \quad e_7^* = -1.82, \quad e_8^* = -2.82 \quad (B1)$$

(все заряды даны в единицах заряда электрона; величины зарядов в (A1) и (B1) нормированы так, чтобы в кислородных подрешетках находилась одна дырка на элементарную ячейку).

Решения из области *B* вряд ли имеют физический смысл, так как требуют слишком больших зарядов в узлах O(4). Однако такой критерий выбора решений (*A* или *B*) достаточно произволен, что делает необходимым использование других критериев. Отметим также, что месбауэровские данные оказались нечувствительными к зарядам катионов, а приведенные в (A1) и (B1) их значения являются простым следствием сделанных в [7] допущений.

2) Д а н н ы е Я М Р ^{17}O . Объективных критериев выбора решения *A* или *B*, а также определения зарядов всех атомов можно ожидать при использовании наряду с данными ЭМС и данных ЯМР ^{17}O для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [1]. Возможность использования этих данных связана с тем, что, как видно из формулы (A1), в области *A* атомы O(1), O(2) и O(3) имеют заряды, соответствующие почти заполненным валентным оболочкам атома кислорода, т.е. практически весь ГЭП на ядрах $^{17}\text{O}(1)$, $^{17}\text{O}(2)$ и $^{17}\text{O}(3)$ создается ионами решетки. Следовательно, уравнения (3)–(6) для области *A* могут быть дополнены тремя уравнениями типа

(4)–(6), составленными для любой пары узлов $O(1)$ и $O(2)$, $O(1)$ и $O(3)$ или $O(2)$ и $O(3)$

$$\sum_k e_k^* (G_{zzkn} - P_{nm} G_{zzkm}) = 0, \quad (7)$$

$$\sum_k e_k^* (G_{xxkn} - G_{yykn} - N_n G_{zzkn}) = 0, \quad (8)$$

$$\sum_k e_k^* (G_{xxkm} - G_{yykm} - N_m G_{zzkm}) = 0, \quad (9)$$

где индексы n и m нумеруют узлы кислорода, к которым относятся данные ЯМР, и могут иметь значения 5 и 6, 5 и 7 или 6 и 7 для указанных выше пар узлов; N_n и N_m — экспериментальные значения параметров асимметрии тензора ГЭП; $P_{nm} = eQU_{zzn}/eQU_{zzm}$ — отношение экспериментальных констант квадрупольного взаимодействия для ^{17}O в соответствующих узлах.

Если допустить наличие решений, относящихся к области B , то, согласно формуле ($B1$), близкой к заполненной может быть оболочка ионов в узлах $O(2)$, $O(3)$ и, возможно, $O(4)$, а уравнения (4)–(6) следует записать для пар $O(2)$ и $O(3)$, $O(2)$ и $O(4)$ или $O(3)$ и $O(4)$ (т.е. индексы n и m могут быть 6, 7, 8).

Заряды атомов могут быть определены из системы уравнений (3)–(9) лишь в единицах заряда одного из них. В качестве такого заряда удобно выбрать заряд ионов Y , который следует ожидать близким к его формальному химическому ($+3e$). Это косвенно подтверждается данными мессбуэровской спектроскопии [9,14] и ЭПР [15].

При вычислении коэффициентов в уравнениях (7)–(9) учитывалось, что оси тензоров кристаллического ГЭП для узлов $O(1)$, $O(2)$, $O(3)$ и $O(4)$ совпадают с кристаллографическими осями c , b , a , b [1]. Поскольку эксперимент не дает ориентации осей x и y тензоров ГЭП, то мы произвольно выбрали их совпадающими с кристаллографическими осями a и b , a и c , b и c , a и c для узлов $O(1)$, $O(2)$, $O(3)$ и $O(4)$ соответственно. Произвол в выборе осей приводит к тому, что в уравнения (8), (9) следует подставлять как положительные, так и отрицательные значения N . Аналогично неопределенность знака измеренных постоянных квадрупольного взаимодействия для кислорода ведет к необходимости подставлять в уравнения (7)–(9) значения P_{nm} как с положительным, так и с отрицательным знаками.

Перебор пар кислородных узлов и знаков экспериментальных параметров N и P , а также изменение их значений в пределах погрешностей дают различные варианты системы уравнений (3)–(9) и соответственно ее решений. Как не имеющие физического смысла отбрасывались те из них, для которых получался отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов либо эффективный заряд существенно отличался от $-2e$ для того кислорода, который по исходной предпосылке должен иметь заполненную электронную оболочку. Примеры решений системы (3)–(9) приведены в табл. 2.

Существенно, что система (3)–(9) не имеет поддающихся интерпретации решений из области B при использовании данных ЯМР для любой пары кислородных узлов и при любой комбинации знаков пара-

Эффективные заряды атомов решетки $YBa_2Cu_3O_7$ (использованы только положительные значения экспериментальных параметров)

Пара узлов	Структурные данные	P_{34}	e_2^*	e_3^*	e_4^*	e_5^*	ϵ	e_7^*	e_8^*	Модель
Область А										
O(1), O(2)	[¹⁵]	1.7	2.03	1.97	2.04	-2.11	-1.95	-1.84	-1.29	A2
O(1), O(3)	[¹⁵]	1.7	1.91	1.91	1.84	-1.99	-1.85	-1.75	-1.22	A3
O(2), O(3)	[¹⁵]	1.7	-31.8	36.2	5.0	+3.8	+1.8	+1.6	-0.2	
O(1), O(2)	[^{16,17}]	1.7	2.05	2.13	2.16	-2.17	-2.01	-1.90	-1.38	A4
O(1), O(3)	[^{16,17}]	1.7	1.90	2.00	1.94	-2.02	-1.89	-1.78	-1.29	A5
O(1), O(2)	[¹⁵]	1.65	1.99	1.93	2.01	-2.06	-1.94	-1.83	-1.26	A6
O(1), O(2)	[^{16,17}]	1.6	1.98	2.04	2.10	-2.06	-1.99	-1.88	-1.32	A7
Область В										
O(2), O(3)	[¹⁵]	1.7	-35.3	39.1	5.8	+4.7	+2.2	+1.9	-0.6	
O(2), O(4)	[¹⁵]	1.7	3.25	1.32	1.48	-1.49	-2.02	-1.90	-2.98	B2
O(3), O(4)	[¹⁵]	1.7	3.05	1.23	1.32	-1.40	-1.90	-1.79	-2.80	B3
O(2), O(4)	[^{16,17}]	1.7	3.59	1.36	1.49	-1.55	-2.11	-1.99	-3.18	B4
O(3), O(4)	[^{16,17}]	1.7	3.28	1.23	1.31	-1.44	-1.96	-1.85	-2.91	B5

метров N и P (например, решения $B2$ – $B5$ в табл. 2). По упомянутым выше критериям мы отбросили также все решения из области A , полученные при отрицательных параметрах N и P или при использовании данных для пар узлов $O(1)$ и $O(4)$, $O(2)$ и $O(4)$, $O(3)$ и $O(4)$, $O(2)$ и $O(3)$.

Удовлетворительные решения получаются только в области A при подстановке в систему (3)–(9) данных ЯМР ^{17}O на узлах $O(1)$ и $O(2)$ или $O(1)$ и $O(3)$ и при положительных значениях всех параметров N и P (табл. 2). Это означает, что сделанный нами на основе ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) вывод о близости электронных оболочек $O(1)$, $O(2)$ и $O(3)$ к заполненным согласуется с данными ЯМР ^{17}O [1]. Наилучшее согласие со сделанными предположениями достигается для пары узлов $O(1)$ и $O(2)$ (модели $A2$ и $A4$ в табл. 2). Заряды на этих узлах несколько отличаются от $-2e$, но варьирование экспериментальных параметров N и P в пределах погрешностей позволяет существенно приблизиться к этой величине. Примеры такой подгонки с помощью параметра P_{34} приведены в табл. 2. В дальнейшем эффективные заряды (табл. 2) будут использоваться в расчетах ГЭП вместе с теми структурными данными, с которыми были получены решения системы (3)–(9): модели $A2$, $A(3)$, $A(6)$, $B(2)$ и $B(3)$ — в расчетах температурной зависимости ГЭП в $YBa_2Cu_3O_7$, а модели $A4$, $A5$, $A7$, $B4$ и $B5$ — в расчетах изменений ГЭП в ряду $RBa_2Cu_3O_7$.

Решения типа A (табл. 2) обнаруживают две важные особенности. Первая — это не заложенное в уравнения (3)–(9) соотношение $e_1^* : e_2^* = 3 : 2$, что равно отношению единственно возможных валентностей Y и Ba и свидетельствует в пользу предположения о заполнен-

ности электронных оболочек атомов O(1), O(2) и O(3). Другая особенность состоит в том, что заряды Cu(1) и Cu(2) соответствуют традиционной валентности меди +2. Это означает, что сумма валентностей катионов равна +13 и, следовательно, на семь кислородных узлов решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ приходится одна дырка, находящаяся преимущественно в подрешетке O(4).

Как уже отмечалось выше, подстановка данных ЯМР ^{17}O [1] для узлов O(1) и O(4), O(2) и O(4), O(3) и O(4), а также O(2) и O(3) в систему (3)–(9) не дает физически осмысленных решений при любых вариациях параметров N и P . Для первых трех пар это можно считать следствием значительного валентного вклада в ГЭП на ядрах O(4), т.е. косвенным подтверждением наличия дырки на этом узле. Для пары O(2) и O(3) такой результат может показаться неожиданным, поскольку существуют удовлетворительные и мало отличающиеся друг от друга решения системы (3)–(9) в области A , полученные с использованием данных ЯМР ^{17}O как для пары O(1) и O(2), так и для пары O(1) и O(3) (табл. 2). Они свидетельствуют в пользу заполненности электронных оболочек O(2) и O(3). Однако дело в том, что параметры спектров ЯМР $^{17}\text{O}(2)$ и $^{17}\text{O}(3)$ очень близки друг к другу, а имеющееся различие может быть связано с малым вкладом в ГЭП от валентных электронов, т.е. зарядов, находящихся на малом расстоянии от ядра. При этом различие в ближайшем окружении узлов O(2) и O(3) обнаруживается только в пятой координационной сфере. Поэтому попытка описать даже малый валентный вклад в ГЭП в терминах кристаллического ГЭП требует неправдоподобно больших зарядов на удаленных узлах.

В заключение этого параграфа вернемся в выбору между структурными моделями A и B . Отсутствие поддающихся интерпретации решений в области B может быть объяснено либо несоответствием модели B реальной структуре кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (и тогда реализуется модель A), либо заметным вкладом в ГЭП от валентных электронов по крайней мере для трех кислородных узлов, так что невозможно подобрать пару с заполненными электронными оболочками. Последнее означает, что из отсутствия приемлемого решения не следует непригодность модели B вообще. С другой стороны, хотя решения типа A удовлетворяют уравнениям (3)–(9) и предположению о близости электронных оболочек O(1), O(2) и O(3) к заполненным, а также легко интерпретируются, они не исключают обсужденной выше возможности модели B , т.е. с дыркой в подрешетке O(1) при заметных валентных вкладах на кислородных узлах. Таким образом, расширенная система (3)–(9), хотя и усиливает обоснования модели A , все же требует дополнительных критериев для выбора между решениями типа A и B .

3) Д а н н ы е Я К Р ^{63}Cu . Такими критериями могут служить температурные зависимости частоты ЯКР ^{63}Cu

$$\nu = (1/2h)|eQU_{zz}| (1 + N^2/3)^{1/2}$$

для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Полученные авторами [3] в интервале температур 5–300 К зависимости линейны и имеют температурные коэффициенты $dv_3/dT = +0.71$, $dv_4/dT = -1.6$ кГц/К.

Для константы квадрупольного взаимодействия ядра ^{63}Cu справедливо соотношение

$$\epsilon Q U_{zz} = (1 - \gamma) \epsilon Q V_{zz} + (1 - R_0) \epsilon Q W_{zz}, \quad (10)$$

где температурная зависимость валентного вклада $(1 - R_0) \epsilon Q W_{zz}$ пренебрежимо мала из-за большой (порядка 0.7 эВ) энергии расщепления $3d_{|z^2-r^2\rangle}$ и $3d_{|x^2-y^2\rangle}$ -уровней иона меди [15]. Тогда температурная зависимость $\epsilon Q U_{zz}$ сводится к температурной зависимости кристаллического ГЭП. При этом надо иметь в виду, что ЯКР дает только абсолютную величину $\epsilon Q U_{zz}$ и поэтому знак dv/dT зависит не только от знака температурного коэффициента V_{zz} , но и от соотношения знаков и абсолютных величин валентного и кристаллического вкладов. Определение этих соотношений представляет самостоятельную задачу. Однако, как будет показано в разделе 3.1, для $\text{Cu}(2)$ валентный и кристаллический вклады имеют противоположные знаки, а

$$|(1 - \gamma) \epsilon Q V_{zz4}| < |(1 - R_0) \epsilon Q W_{zz4}|,$$

что согласуется с результатами квантовомеханических расчетов [5]. Согласно нашим данным по ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) (табл. 1), $V_{zz} > 0$. Поэтому на ядрах $^{63}\text{Cu}(2)$ $W_{zz4} < 0$ и $U_{zz4} < 0$. С учетом $N_4 = 0$ для $^{63}\text{Cu}(2)$ [2] это приводит к

$$dv_4/dT = -(1/2h) |(1 - \gamma) \epsilon Q| \cdot dV_{zz4}/dT,$$

т.е. для $^{63}\text{Cu}(2)$ температурные коэффициенты ν_4 и V_{zz4} должны иметь разные знаки.

Пользуясь данными по температурной зависимости структурных параметров $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [11], мы рассчитали температурные зависимости компонент тензора кристаллического ГЭП для узлов $\text{Cu}(2)$. Поскольку, согласно [2], z -ось суммарного тензора ГЭП для $^{63}\text{Cu}(2)$ совпадает с кристаллографической осью c , температурный коэффициент определялся для V_{cc4} компоненты. Мы получили для области A (модели $A2, A3, A6$) $dV_{cc4}/dT = +(8 \pm 1) \cdot 10^{-6} e/\text{Å}^3 \cdot \text{K}$ и для области B (модели $B2, B3$) $dV_{cc4}/dT = -(2 \pm 1) \cdot 10^{-6} e/\text{Å}^3 \cdot \text{K}$. Таким образом, согласие расчетных и измеренного знаков температурного коэффициента константы квадрупольного взаимодействия получается только для модели A , что и позволяет сделать выбор между двумя возможными структурными моделями $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Провести количественное сопоставление расчетного и измеренного температурных коэффициентов оказалось невозможным по двум причинам: во-первых, расчетная величина чувствительна к выбору варианта модели A , а во-вторых, при пересчете величин по формуле (10) используется плохо определяемый коэффициент Штернхеймера γ для ионов Cu^{2+} .

Мы также рассчитали температурные зависимости компонент тензора кристаллического ГЭП для узлов $\text{Cu}(1)$. Согласно [2], для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ $N_3 \sim 1$, так что температурная зависимость частоты ЯКР для этих центров описывается выражением

$$dv_3/dT = \pm(1/3)(1/2h) \epsilon Q \cdot d(U_{zz3} - U_{yy3})/dT, \quad (11)$$

где U_{zz3} и U_{yy3} — большие по абсолютной величине компоненты тензора суммарного (а не кристаллического) ГЭП, которым, согласно [2], соответствуют U_{bb3} и U_{aa3} ; знак «+» стоит в (11) при $eQU_{zz3} > 0$, а знак «-» при $eQU_{zz3} < 0$.

Значения $d(V_{bb3} - V_{aa3})/dT$ меняются в пределах от $(18-22) \cdot 10^{-6} e/\text{Å}^3 \cdot \text{K}$ для моделей типа А до $(35-41) \cdot 10^{-6} e/\text{Å}^3 \cdot \text{K}$ для моделей типа В, но знак их оказывается нечувствительным к типу моделей, и, следовательно, на основе измеренного знака температурного коэффициента частоты ЯМР для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ нельзя сделать выбор в пользу одной из них. К интерпретации температурной зависимости частоты ЯКР для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ мы вернемся в разделе 3.2.

4) Данные ЭМС $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$, МС ^{155}Gd и возмущенной угловой корреляции $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$. Поскольку в предыдущем разделе выбор модели А был сделан на основе данных только для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, мы попытались получить его дополнительные подтверждения из данных ЭМС $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ для ряда соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Идея методики заключалась в выделении препарата материнского изотопа ^{155}Eu , легирование которым не приводит к появлению носителей; в синтезе керамик $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, легированных ^{153}Eu ; в измерении мессбауэровских спектров образцов $\text{R}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Предполагалось, что изотоп ^{155}Eu в процессе синтеза керамик будет занимать узлы РЭМ (в пользу этого свидетельствует как близость химических свойств всех РЭМ, так и близость структур соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), так что зонд $^{155}\text{Gd}^{3+}$ после распада материнского изотопа также окажется в нормальном узле РЭМ решетки. Не дающий носителей препарат ^{155}Eu позволяет применять малые концентрации мессбауэровской примеси и использовать при интерпретации результатов структурные данные для нелегированных соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Мессбауэровские спектры образцов $\text{R}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ отвечают ионам Gd^{3+} , и для них были определены величины квадрупольного расщепления (табл. 1)

$$S = (1/2)|eQU_{zz1}|(1 + N_1^2/3)^{1/2},$$

где $q = 1.59$ барн — квадрупольный момент ядра ^{155}Gd , U_{zz1} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{155}Gd , N_1 — параметр асимметрии тензора ГЭП.

Таким образом, величина S определяется в основном главной компонентой тензора ГЭП. На рис. 3, а приведены расчетные зависимости V_{zz1} от радиуса ионов РЭМ r для моделей А и В вместе с экспериментальной зависимостью $S(r)$. Видно, что качественное согласие между экспериментальными и расчетными зависимостями достигается только для моделей типа А. Для количественного согласования необходимо использовать для ионов Gd^{3+} значение $\gamma = -(24.2 \pm 2.0)$.

В пользу модели типа А свидетельствуют также данные мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{155}Gd для соединения $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [14,17]: $U_{zz1} = U_{cc1} = -(0.354 - 0.342)e/\text{Å}^3$, $N_1 = 0.42 \div 0.54$. Результаты наших расчетов для решетки $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ следующие: $U_{zz1} = (1 - \gamma)V_{cc1} = -(0.368 - 0.381)e/\text{Å}^3$, $N_{cr1} = 0.46 \div 0.51$ для моделей А4,

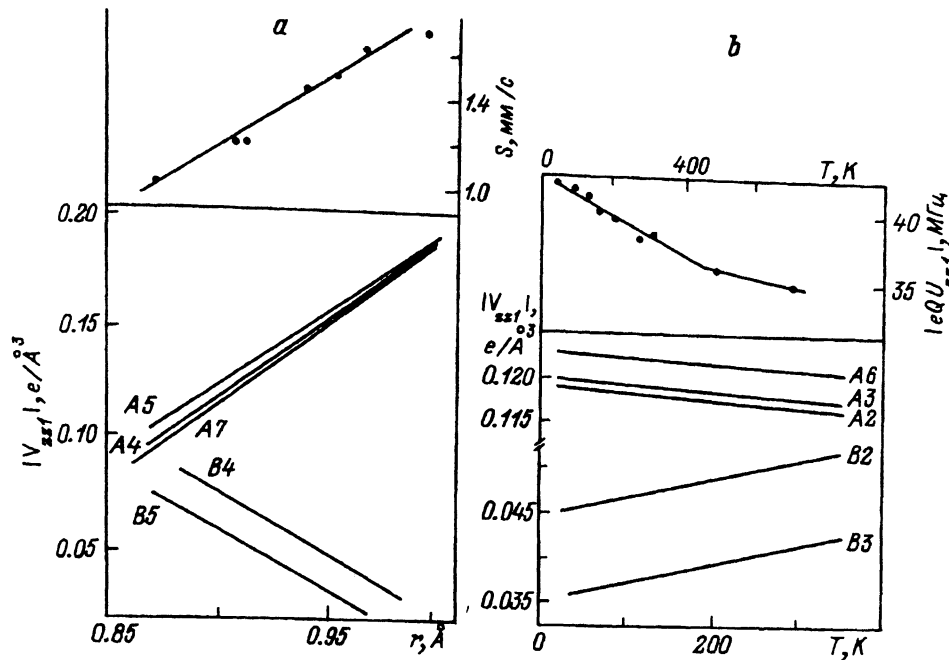


Рис. 3.

а) Зависимость $|V_{zz1}|$ от радиуса иона РЗМ r для моделей А4, А5, А7, В4 и В5 и зависимость S от r для мессбауэровских спектров ^{155}Eu (^{155}Gd) в решетке $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
 б) Температурная зависимость $|eQU_{zz1}|$ для центров $^{111}\text{Cd}^{2+}$ в узлах иттрия решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [18] и температурная зависимость V_{zz1} решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для моделей А2, А3, А6, В2, В3.

А5, А7 и $U_{zz1} = (1 - \gamma)V_{aa1} = -(0.101 - 0.139)e/\text{\AA}^3$, $N_{cr1} = 0.30 \div 0.36$ для моделей В4, В5 (использовано значение $\gamma = -24.2$). Совпадение знака и абсолютной величины U_{zz1} , величины N_{cr1} и направления z -оси тензора ГЭП для моделей типа А с экспериментом и отсутствие такого совпадения по абсолютному значению U_{zz1} величине N_{cr1} и направлению z -оси тензора ГЭП для моделей типа В служат подтверждением правильности моделей типа А.

Наконец, в пользу правильности моделей типа А свидетельствуют и данные, полученные авторами [18] по температурной зависимости $|eQU_{zz1}|$ для центров $^{111}\text{Cd}^{2+}$ в узлах иттрия решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (метод возмущенных угловых корреляций). На рис. 3, б приведены данные авторов [18] и температурные зависимости V_{zz1} , рассчитанные для моделей А и В (для центров Cd^{2+} ГЭП на ядрах ^{111}Cd создается только ионами решетки). Видно, что согласие имеет место только для моделей типа А.

5) Данные ЭМС ^{133}Ba (^{133}Cs) и ЯМР, ЯКР ^{137}Ba .

ЭМС керамик $\text{R}^{133}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представляют собой одиночные несколько уширенные линии. Экспериментальные величины eQU_{zz2} сведены в табл. 1 (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{133}Cs в возбужденном состоянии, U_{zz2} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{133}Cs).

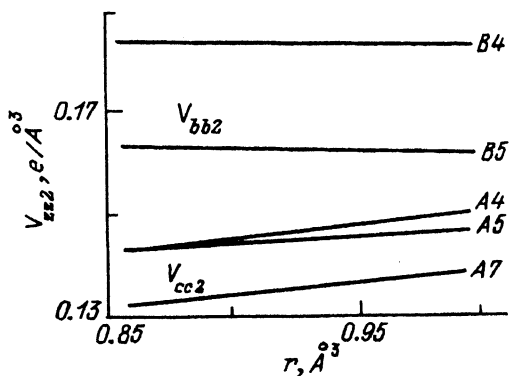


Рис. 4. Зависимость V_{zz2} от r для моделей A4, A5, A7, B4 и B5.

Для моделей A4, A5, A7 и B4, B5 мы провели расчет параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах бария решеток $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (рис. 4). Видно, что расчетные зависимости V_{zz2} от r существенно различаются для моделей типа A и B. Однако разрешающей способности ЭМС ^{133}Ba (^{133}Cs) оказалось недостаточно для выбора модели (табл. 1). Именно поэтому мы обратились к данным ЯМР, ЯКР ^{137}Ba .

Из спектров ЯМР, ЯКР $\text{Y}^{137}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при 4.2 К получено [10]: $|eQU_{zz2}| = 58.8$ МГц, $N_2 = 0.92$ (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{137}Ba , U_{zz2} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{137}Ba , N_2 — параметр асимметрии тензора ГЭП). Для центров Ba^{2+} ГЭП на ядрах бария создается только ионами решетки, и поэтому эти результаты могут быть непосредственно сравнены с результатами наших расчетов тензора кристаллического ГЭП в узлах бария решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: $V_{zz2} = V_{cc2} = 0.140 \div 0.153 e/\text{Å}^3$, $N_{cr2} = 0.6 \div 0.7$ для моделей A2, A3, A6 и $V_{zz2} = V_{bb2} = 0.154 \div 0.168 e/\text{Å}^3$, $N_{cr2} = 0.2 \div 0.3$ для моделей B2, B3. Таким образом, данные ЯМР и ЯКР ^{137}Ba в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ однозначно свидетельствуют в пользу реализации моделей типа A.

Авторы [10] приводят также температурную зависимость частоты ЯКР ^{137}Ba . Мы планируем обсудить в отдельной статье проблему количественного сопоставления расчетных и экспериментальных температурных зависимостей eQU_{zz} для ^{63}Cu , ^{111}Cd и ^{137}Ba в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

3. Электронная структура центров меди

1) Коэффициенты Штернхеймера для ионов Cu^{2+} . Коэффициенты Штернхеймера входят в выражения (1) и (11) и необходимы для выделения из измеряемой величины eQU_{zz} вкладов от ионов кристаллической решетки и валентных электронов атома-зонда.

Для ионов с незаполненной валентной оболочкой (например, Cu^{2+} , Zd^{9+}) очевидна лишь возможность квантово-механического расчета γ . Для ионов Cu^{2+} , в частности, получены значения $\gamma = -25$ [19] и -7.59 [20]. Однако остается и второй путь, связанный со сравнением изменений расчетного кристаллического ГЭП и величин eQU_{zz} , измеренных для ряда соединений, в котором валентный вклад в ГЭП на ядрах меди постоянен. Именно такая возможность имеется в ряду $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,

для которого существуют измерения eQU_{zz} методом ЯКР на изотопе ^{63}Cu в узлах $\text{Cu}(2)$ [21], а также наши измерения с использованием ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn). Естественно считать, что $\text{Cu}(2)$ во всех соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеет одинаковую электронную структуру, близкую к $3d^9$, а значит, одинаковый валентный ГЭП, а наблюдающиеся изменения eQU_{zz} на изотопе ^{63}Cu можно объяснить изменениями кристаллического ГЭП. В этом случае, согласно формуле (10), должна существовать линейная зависимость eQU_{zz} для изотопа ^{63}Cu ($|eQU_{zz}|_{\text{Cu}}$) от расчетных либо измеренных значений кристаллического ГЭП. На рис. 5 показана зависимость $|eQU_{zz}|_{\text{Cu}}$ (данные ЯКР для узлов $^{63}\text{Cu}(2)$ [21]) от V_{cc4} , рассчитанных нами для моделей А4, А5 и А7. Наблюдающаяся линейная зависимость согласуется с предположением о постоянстве валентного вклада в ГЭП на ядрах $^{63}\text{Cu}(2)$ в ряду $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Напомним, что измерения ЯКР на изотопе ^{63}Cu дают только абсолютное значение $|eQU_{zz}|$. Поэтому отрицательный наклон прямой на рис. 5 указывает на то, что знаки валентного и кристаллического вкладов в ГЭП на ядрах $^{63}\text{Cu}(2)$ противоположны, а $|(1 - R_0)eQW_{zz4}| > > |(1 - \gamma)eQV_{zz4}|$. Этот факт мы использовали в разделе 2.3. Если учесть, что и расчеты, и наши измерения ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) дают в узлах $\text{Cu}(2)$ положительный знак V_{zz4} , то W_{zz4} и U_{zz4} для центров $^{63}\text{Cu}(2)$ должны быть отрицательными. Величина валентного вклада в ГЭП может быть получена путем экстраполяции прямой на рис. 5 к $V_{zz4} = 0$,

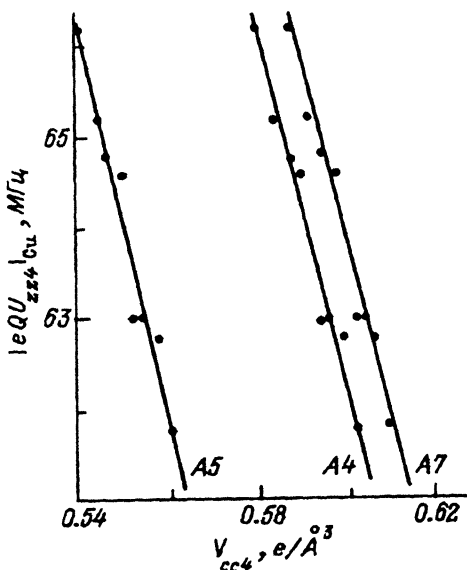


Рис. 5. Зависимости $|eQU_{zz}|_{\text{Cu}}$ (данные ЯКР ^{63}Cu для узлов $\text{Cu}(2)$ в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [21]) от V_{cc4} (расчет для моделей А4, А5, А7).

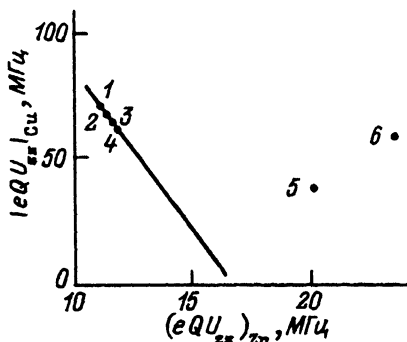


Рис. 6. Зависимость $|eQU_{zz}|_{\text{Cu}}$ от $(eQU_{zz})_{\text{Zn}}$ для узлов $\text{Cu}(2)$ в соединениях $\text{Nd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (1), $\text{Gd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (2), $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (3), $\text{Yb}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (4) и узлов $\text{Cu}(1)$ в соединениях $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (5) и $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (6).

Данные ЯКР ^{63}Cu для 1-4 взяты из [21], для 5,6 — из [3].

что дает для модели $A7$ $(1 - R_0)eQW_{zz4} = 183 \pm 7$ МГц. Из наклона прямой на рис. 5 получаем для центров Cu^{2+} $\gamma = -(26.0 \pm 1.6)$ при $Q = -0.211$ барн для ^{63}Cu [16]. Величины γ и $(1 - R_0)eQW_{zz4}$ оказываются некритичными к выбору модели A .

2) Тензоры валентного ГЭП для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ и $^{63}\text{Cu}(2)$. На рис. 6 показана зависимость $|eQU_{zz}|_{\text{Cu}}$ для изотопа ^{63}Cu (данные ЯКР [21]) от значений $(eQU_{zz})_{\text{Zn}}$, измеренных в тех же узлах с помощью ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) для соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. График на рис. 6 аналогичен графику на рис. 5, поскольку $(eQU_{zz})_{\text{Zn}}$ пропорциональна V_{zz} , но зато зависимость на рис. 6 свободна от произвола, вносимого выбором модели распределения зарядов по узлам кристаллической решетки. По-прежнему отрицательный наклон на рис. 6 указывает на то, что знаки валентного и кристаллического вклада в ГЭП на ядрах $^{63}\text{Cu}(2)$ противоположны ($V_{zz4} > 0$, $W_{zz4} < 0$, причем $|W_{zz4}| > |V_{zz4}|$, т.е. $U_{zz4} < 0$), а ось z тензоров валентного, кристаллического и суммарного ГЭП направлена по кристаллической оси c . Все три тензора аксиально-симметричны. Экстраполяция прямой на рис. 6 к $(eQU_{zz})_{\text{Zn}} = 0$ для $\text{Cu}(2)$ дает значение $(1 - R_0)eQW_{zz4} = 212 \pm 9$ МГц, что близко к значению, определенному из рис. 5, и свидетельствует о правильности предложенных нами моделей распределения зарядов в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Имеющаяся разница значений 29 ± 12 МГц может быть объяснена как не заложенными в расчеты деталями структуры, так и возможным вкладом валентного ГЭП на ядрах ^{67}Zn в узлах $\text{Cu}(2)$.

На рис. 6 кроме данных для узлов $\text{Cu}(2)$ в соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, нанесены также точки, соответствующие центрам $^{63}\text{Cu}(1)$ в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [3], которые явно не попадают на обнаруженную зависимость для центров $^{63}\text{Cu}(2)$, что указывает на различие их электронных структур. Для $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ это связано с одновалентностью $\text{Cu}(1)$. Электронную структуру центров $\text{Cu}(1)$ в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ мы попытаемся восстановить, используя данные ЯМР ^{63}Cu и наши расчеты тензора кристаллического ГЭП.

Величины eQU_{ppz} для $^{63}\text{Cu}(1)$ в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были определены в [2] с точностью до знака и представлены в табл. 3. Так же представлены результаты расчета кристаллического ГЭП V_{ppz} и кристаллического вклада в суммарный тензор квадрупольного взаимодействия

Таблица 3

Тензоры суммарного, кристаллического и валентного ГЭП для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

	a	b	c
eQU_{ppz} , МГц	∓ 38.06	± 38.34	∓ 0.32
V_{ppz} , $e/\text{Å}^3$	+1.010	-0.025	-0.985
$eQV_{ppz}(1 - \gamma)$, МГц	-200.18	+4.96	+195.22
$eQW_{ppz}(1 - R_0)_+$, МГц	+162.12	+33.38	-195.54
$eQW_{ppz}(1 - R_0)_-$, МГц	+238.24	-43.30	-194.90

Примечание. Индексы «+» или «-» в последних строках таблицы соответствуют знаку $eQU_{bbz} = \pm 38.34$ МГц.

$\epsilon QV_{pp3}(1 - \gamma)$ для модели А6 с полученным нами значением $\gamma = -26$ (расчеты для других вариантов модели А дают близкие результаты). Компоненты валентной составляющей тензора квадрупольного взаимодействия $\epsilon QW_{pp3}(1 - R_0)$, полученные как разность соответствующих компонент суммарного тензора квадрупольного взаимодействия и его кристаллической составляющей, приведены в табл. 3 в двух вариантах в зависимости от принятых знаков компонент суммарного тензора. Индексы соответствуют выбору знака константы квадрупольного взаимодействия ϵQU_{zz3} , т.е. «+» для $\epsilon QU_{bb3} > 0$ и знак «-» для $\epsilon QU_{bb3} < 0$. Эти варианты отличаются направлением z -оси тензора валентного ГЭП, которая ориентирована вдоль оси c в случае $\epsilon QU_{bb3} > 0$ и вдоль оси a в случае $\epsilon QU_{bb3} < 0$. Выбор знака ϵQU_{bb3} может быть сделан на основе температурной зависимости частоты ЯКР для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ (см. раздел 2.3): положительный знак величины $d(V_{bb3} - V_{aa3})/dT$ приводит к положительному температурному коэффициенту частоты ЯКР при $\epsilon QU_{zz3} < 0$ и к отрицательному при $\epsilon QU_{zz3} > 0$. Измеренный в [3] $d\nu_3/dT > 0$ требует выбора $\epsilon QU_{bb3} < 0$, что приводит к ориентации z -оси валентного ГЭП вдоль кристаллографической оси a и $V_{zz3} < 0$ (табл. 3). Такой валентный ГЭП в $3d^9$ ионе Cu^{2+} может быть создан дыркой на d -орбитали, расположенной в плоскости bc , перпендикулярной оси a . Это соответствует выталкиванию электронной плотности из этой плоскости окружающими $\text{Cu}(1)$ отрицательными ионами кислорода. Однако для чистых орбиталей типа $d_{|xy\rangle}$ или $d_{|x^2-y^2\rangle}$ параметр асимметрии валентного ГЭП $N_{val3} = 0$, т.е. должно выполняться условие $W_{bb3} = W_{cc3}$. Отличие N_{val3} от нуля указывает на неоднородность распределения $3d$ -дырки в плоскости bc . Соотношение $W_{cc3} > W_{bb3}$ свидетельствуют о том, что дырка локализована преимущественно около оси c . Такое распределение хорошо согласуется со структурными моделями типа А, поскольку они требуют, чтобы отрицательный заряд иона $\text{O}(1)$, находящегося на оси c , был вдвое больше заряда иона $\text{O}(4)$, находящегося на оси b , и, следовательно, сильнее вытеснял d электронную плотность.

Таким образом, на основе данных ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и расчетов тензора кристаллического ГЭП в узлах меди решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ сделан вывод о преимущественной локализации дырок либо на центрах цепочечного кислорода $\text{O}(4)$ (модели типа А), либо на центрах мостикового кислорода $\text{O}(1)$ (модели типа В), причем для моделей А центры $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, а для моделей В центры $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ имеют практически заполненные валентные оболочки. Последнее обстоятельство позволило провести интерпретацию данных ЯМР ^{17}O [1] с привлечением результатов расчета тензора кристаллического ГЭП в кислородных узлах решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и определить для моделей А и В эффективные заряды всех атомов. Сопоставление данных по температурной зависимости частоты ЯКР $^{63}\text{Cu}(2)$ для $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [3] с результатами расчетов температурной зависимости компонент тензора кристаллического ГЭП в узлах $\text{Cu}(2)$ показало, что только для моделей типа А имеет место качественное согласование экспериментальных и расчетных зависимостей. Только для моделей А получено количественное согласование расчетных и экспериментальных величин квадрупольного расщепления ЭМС $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Наконец, только для моделей А имеет место согласование данных ЯКР, ЯМР

^{137}Ba [10] с результатами расчетов тензора кристаллического ГЭП в узлах бария решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Путем сопоставления экспериментальных (ЯМР ^{63}Cu [21]) и расчетных главных компонент тензора кристаллического ГЭП в узлах $\text{Cu}(2)$ решеток $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ определен коэффициент Штернхеймера для ионов Cu^{2+} . С использованием последней величины, расчетов тензора кристаллического ГЭП и данных ЯМР ^{63}Cu [2] выделен валентный вклад в ГЭП для центров $^{63}\text{Cu}(1)$ и $^{63}\text{Cu}(2)$ решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Для центров $\text{Cu}(2)$ z -оси тензоров валентного кристаллического и суммарного ГЭП совпадают с кристаллографической осью c . Для центров $\text{Cu}(1)$ z -ось тензора валентного ГЭП направлена по кристаллографической оси a , что отвечает дырке на $3d$ -орбитали меди, расположенной в плоскости bc , и это согласуется со структурными моделями типа A .

Работа поддержана Научным советом по проблеме «Высокотемпературная сверхпроводимость» в рамках проекта N 91139 «Резонанс».

Список литературы

- [1] Takigawa M., Hammel P.C., Hefner R.H., Fisk Z., Ott K.C., Thomson J.D. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1865.
- [2] Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P., Rise J.P., Bukowski E.D., Ginsberg D.M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 2902.
- [3] Brinkmann D. // Naturforsch. 1990. V. 45A. P. 393.
- [4] Adrian F.J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 2426.
- [5] Saul A., Weissmann M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 4196.
- [6] Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 2051.
- [7] Насрединов Ф.С., Мастеров В.Ф., Серегин Н.П., Серегин П.П. // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. С. 1027.
- [8] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Саидов Ч.С. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 6. В. 2.
- [9] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Серегин Н.П., Саидов Ч.С. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. С. 1830.
- [10] Егоров А.В., Краббес Г., Лютгемейер Г., Якубовский А.Ю. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. С. 1231.
- [11] Francois M., Junod A., Yvon K., Hewat A.W., Capponi J.J., Strobel P., Marezio M., Fischer P. // Solid State Commun. 1988. V. 66. P. 1117.
- [12] Tarascon J.M., McKinnon W.R., Greene L.H., Hull G.W., Vogel E.M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 226.
- [13] LePage Y., Siegrist T., Sunshine S.A., Schneemeyer L.P., Murphy D.W., Zahurak S.M., Waszczak J.V., McKinnon W.R., Tarascon J.M., Hull G.W., Greene L.H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3617.
- [14] Wortmann G., Kolodziejczyk A., Bergold M., Stadermann G., Simmons C.T., Kaindl G. // Hyperfine Interact. 1990. V. 50. P. 555.
- [15] Фарзетдинова П.М. // Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. 1990. В. Т. 4. С. 33.
- [16] Sternheimer R.M. // Phys. Rev. 1967. V. 164. P. 10.
- [17] Smit H.H., Dirken M.W., Thiel R.C., DeJongh L.J. // Solid State Commun. 1987. V. 64. P. 695.
- [18] Plank H., Meyer F., Witthahn W. // Phys. Lett.A. 1988. V. 133. P. 451.
- [19] Fuller G.H. // J. Phys. Chem. Ref. Date. 1976. V. 5. P. 835.
- [20] Gupta R.P., Sen S.K. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 1169.
- [21] Itoh M., Karachima K., Kyogoku M., Aoki I. // Physika C. 1989. V. 160. P. 177.

Государственный технический университет
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 октября 1993 г.