

©1995

ЯДЕРНОЕ КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКСИДОВ МЕДИ

(Обзор)

В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, П.П.Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет
(Поступил в Редакцию 27 октября 1994 г.)

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение

1. Ядерное квадрупольное взаимодействие
 - 1.1. Гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия
 - 1.2. Методы экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия
 - 1.2.1. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)
 - 1.2.2. Мессбауэровская спектроскопия (МС)
2. Результаты экспериментальных исследований и их сопоставление с результатами теоретических расчетов
 - 2.1. Оксиды меди
 - 2.1.1. Структура
 - 2.1.2. ЯМР и ЯКР ^{63}Cu
 - 2.1.3. Мессбауэровские исследования
 - 2.2. $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$
 - 2.2.1. Структура
 - 2.2.2. ЯМР и ЯКР
 - 2.2.3. Мессбауэровские исследования
 - 2.3. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$
 - 2.3.1. Структура

2.3.2. ЯМР и ЯКР ^{63}Cu

2.3.3. Мессбауэровские исследования

2.4. $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

2.4.1. Структура

2.4.2. ЯМР и ЯКР

2.4.3. Мессбауэровские исследования

2.5. $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

2.5.1. Структура

2.5.2. ЯМР и ЯКР

2.5.3. Мессбауэровские исследования

3. Сопоставление данных ЯМР, ЯКР и МС

3.1. Корреляция между $|C(\text{Cu})|$ и $C(\text{Zn})$

3.2. Корреляция $C(\text{Cu})$ и V_{zz}

Заключение

Рассмотрены результаты экспериментального измерения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в решетках оксидов (Cu_2O , CuO) и металлоксидов меди ($\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R — редкоземельный металл или иттрий), $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$) методами ЯМР, ЯКР (на ядрах ^{17}O , ^{63}Cu , ^{137}Ba , ^{139}La) и МС (на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni), ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{151}Eu , ^{155}Eu (^{155}Gd), ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{179}Yb). На примере соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ иллюстрируются возможности определения эффективных зарядов атомов и пространственного распределения электронных дефектов в кристаллических решетках путем сопоставления экспериментальных и расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия. Отмечается перспективность использования корреляционных соотношений между данными ЯМР, ЯКР и МС для идентификации зарядового (валентного) состояния атомов меди и для оценки справедливости моделей распределения зарядов по узлам решетки, предлагаемых для сверхпроводящих металлоксидов меди.

Введение

Открытие в 1986 г. явления высокотемпературной сверхпроводимости [1] привело к появлению громадного числа исследований металлоксидов меди методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) (на ядрах ^{17}O , ^{63}Cu , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{209}Bi), а также методом мессбауэровской спектроскопии (МС) (абсорбционная МС на изотопах ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb и эмиссионная МС на изотопах ^{57}Co (^{57}Fe), ^{61}Cu (^{61}Ni), ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{133}Ba (^{133}Cs), ^{155}Eu (^{155}Gd)).

Методы ядерной спектроскопии позволяют получить информацию о применимости теории БКШ по температурной зависимости сдвига Найта и скорости спин-решеточной релаксации (в последнем случае возможно определение ширины щели); ширина линии ЯМР и ее форма позволяют определить тип вихревой решетки; наконец, измерение

параметров ядерного квадрупольного взаимодействия дает информацию о зарядовом распределении вокруг исследуемого ядра, что в конечном итоге позволяет определить локализацию электронных дефектов в различных подрешетках высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

Настоящий обзор посвящен анализу экспериментальных результатов по изучению квадрупольных взаимодействий в металлооксидах меди методами ЯМР, ЯКР и МС.

Одной из основных проблем физики высокотемпературной сверхпроводимости является проблема определения эффективных зарядов атомов в решетках ВТСП, их электронной структуры и пространственного распределения электронных дефектов (электронов и дырок), которые в конечном итоге и определяют явление сверхпроводимости таких материалов. Эффективным методом решения этой проблемы является сопоставление расчетных и экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия. В настоящее время существует ряд прекрасных обзоров по исследованию ВТСП методами ЯМР и ЯКР (см., например, [2]) и методом МС (см., например, [3]), но практически отсутствует рассмотрение всей совокупности данных по исследованию ядерного квадрупольного взаимодействия, полученных методами ЯМР, ЯКР и МС с единых позиций. Причина такой ситуации заключается в том, что данные ЯМР и ЯКР относятся к зондам O, Cu, Ba, La, Bi, находящимся в регулярных узлах кристаллической решетки, тогда как данные МС в подавляющем числе случаев относятся к примесным зондам ^{57}Fe , положение которых в кристаллических решетках ВТСП само является предметом дискуссий. Именно последнее обстоятельство побудило нас полностью отказаться от обсуждения данных МС на зондах ^{57}Fe , ^{57}Co (^{57m}Fe) и ^{119}Sn . Эти же причины объясняют отсутствие в обзоре данных по измерению параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в решетках ВТСП методом возмущенных угловых корреляций каскадного ядерного излучения на зондах ^{111}In (^{111}Cd) и ^{111}Ag (^{111}Cd) (обзор этих исследований можно найти в [4]). Мы ограничились лишь экспериментальными данными, относящимися к зондам кислорода, меди, бария и редкоземельных металлов (РЗМ) в регулярных узлах решеток ВТСП (ЯМР и ЯКР ^{17}O , ^{63}Cu , ^{137}Ba , ^{139}La , абсорбционная МС ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb) и к примесным зондам ^{61}Ni , ^{67}Zn в узлах меди (эмиссионная МС ^{61}Cu (^{61}Ni), ^{67}Cu (^{67}Zn)) и ^{155}Gd в узлах РЗМ (эмиссионная МС ^{155}Eu (^{155}Gd)). Поскольку основная цель обзора заключалась в сопоставлении данных ЯМР, ЯКР и МС, то мы исключили из рассмотрения те металлоксиды меди, которые были предметом исследования только одним из этих методов. Несмотря на все перечисленные ограничения, число публикаций в этой области велико, и мы вынуждены были ограничиться лишь работами, подводящими итог определенного цикла исследований. Детальную библиографию можно найти в специальных обзорах [2,3]. Чтобы сделать обзор доступным не только специалистам в области ЯМР, ЯКР и МС, изложению основного материала предшествует раздел, в котором кратко приводятся основные понятия и терминология.

1. Ядерное квадрупольное взаимодействие

1.1. Гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия

Ядерное квадрупольное взаимодействие, т.е. взаимодействие ядра с неоднородным электрическим полем потенциала U , описывается гамильтонианом H_Q [5]

$$H_Q = (1/2) \sum_{pq} Q_{pq} U_{pq}, \quad (1)$$

в котором суммирование происходит по всем индексам декартовых координат p и q .

Компоненты тензора квадрупольного момента ядра $Q = \int \rho(r) (3pq\delta_{pq}r^2) dr$ характеризуют несферичность распределения плотности заряда $\rho(r)$ в ядре, и от него происходит термин «квадрупольное взаимодействие».

Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра $U_{pq} = d^2U/dpdq$ являются мерой неоднородности электрического поля.

Таким образом, квадрупольное взаимодействие описывается двумя тензорными величинами Q_{pq} и U_{pq} . Однако из-за аксиальной симметрии распределения заряда в ядре относительно его спина тензор квадрупольного момента может быть описан одним параметром, его главным значением Q , который называется квадрупольным моментом ядра, а также ориентацией его спина. С практической точки зрения важно, что для ядер со спинами 0 и $1/2$ $Q = 0$, и поэтому квадрупольное взаимодействие имеет место только для ядер с более высоким спином.

Тензор ГЭП можно диагонализировать, а его диагональные компоненты подчиняются уравнению Лапласа $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$, так что весь тензор описывается двумя параметрами: главным значением U_{zz} и параметром асимметрии $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$, причем индексы главных осей тензора выбираются так, чтобы $|U_{xx}| \leq |U_{yy}| \leq |U_{zz}|$.

Гамильтониан H_Q , выраженный через указанные параметры, имеет вид

$$H_Q = (eQU_{zz})/4I(2I-1) \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)\}, \quad (2)$$

где I_x , I_y и I_z — операторы квадратов соответствующих проекций спина ядра I на главные оси тензора ГЭП.

Этот гамильтониан имеет $(2I+1)$ двукратно вырожденных собственных значений для ядер с целым спином и $(I+1)$ собственных значений для ядер с полуцелым спином. Эти собственные значения соответствуют возможным ориентациям спина ядра относительно главных осей тензора ГЭП и проявляются в расщеплении ядерного уровня на соответствующее число подуровней. Величина расщепления, как это видно из формулы (2), оказывается пропорциональной параметру $C = eQU_{zz}$, называемому постоянной (константой) квадрупольного взаимодействия, порядок следования подуровней определяется знаком C , а их относительное положение зависит от параметра асимметрии тензора ГЭП. Зная положения линий квадрупольного мультиплетта, можно в принципе определить как C , так и η . Однако нужно отметить, что для очень распространенного частного случая $I = 3/2$ (такой спин

имеют ядра ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{119}Sn и др.) ядерный уровень расщепляется на два симметричных подуровня, из относительного положения которых невозможно порознь найти C и η .

В решетках с большой степенью ионности химической связи, к которым относятся металлоксиды меди, можно достаточно надежно разделить два источника ГЭП на ядрах атомов: ионы кристаллической решетки (кристаллический ГЭП) и несферические валентные оболочки самих атомов (валентный ГЭП), а суммарный ГЭП на ядре определяется соотношением

$$U_{pp} = (1 - \gamma)V_{pp} + (1 - R_0)W_{pp}, \quad (3)$$

где V_{pp} и W_{pp} — компоненты тензора кристаллического ГЭП и тензора валентного ГЭП соответственно, а γ и R_0 — коэффициенты Штернхеймера, учитывающие ослабление или усиление ГЭП от внешних зарядов внутренними электронными оболочками атома-зонда.

Следует отметить, что в проводящих системах необходимо учитывать вклад в ГЭП, обусловленный свободными носителями заряда. По форме он совпадает со вторым слагаемым в (3). При этом величина коэффициента R_0 для электронов проводимости в металлах обычно меньше 0.2 [5]. Однако особенности электронной структуры ВТСП на основе металлоксидов меди (в частности, тот факт, что проводимость в основном осуществляется по подзоне, сформированной из состояний атомов кислорода) позволяет в данном случае рассматривать этот вклад в ГЭП как вклад внешних зарядов при исследовании квадрупольного взаимодействия на ядрах металлов в решетках ВТСП.

Коэффициенты Штернхеймера рассчитывались квантово-механическими методами многими авторами, однако результаты расчетов часто значительно расходятся и их надежность приходится признать неудовлетворительной.

Параметры тензора кристаллического ГЭП могут быть рассчитаны с помощью простой и наглядной модели точечных зарядов в узлах решетки

$$V_{zz} = \sum_i e_i^* (3 \cos^2 \theta_i - 1) / r_i^3, \\ \eta_{cr} = (1/V_{zz}) \sum_i e_i^* (3 \sin^2 \theta_i \cos^2 \varphi_i / r_i^3), \quad (4)$$

где η_{cr} — параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП, r_i , θ_i , φ_i — сферические координаты заряда e_i^* в i -ом узле решетки.

Расчеты тензора кристаллического ГЭП для решеток металлоксидов меди проведены во многих работах (см., например, [6-14]), однако их результаты плохо согласуются с экспериментом. Причины этого мы обсудим ниже. Тензоры суммарного и валентного ГЭП могут быть рассчитаны различными квантово-механическими методами (Хартри-Фока [15-18], молекулярных орбиталей [19], в приближении локальной плотности [20-23]). Но и для квантовых расчетов отсутствует согласие с экспериментальными данными.

Из-за ненадежности значений коэффициентов Штернхеймера, а также квадрупольных моментов (их экспериментальное определение всегда связано с использованием коэффициентов Штернхеймера) часто удобно говорить о константе квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} и ее кристаллической $eQ(1-\gamma)V_{zz}$ и валентной $eQ(1-R_0)W_{zz}$ составляющих.

1.2. Методы экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия

1.2.1. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР). Метод ЯКР основан на резонансном поглощении электромагнитного излучения при магнитодипольных переходах между ядерными подуровнями, расщепленными квадрупольным взаимодействием. Определенный таким образом набор энергий переходов позволяет в принципе найти как абсолютную величину постоянной квадрупольного взаимодействия C , так и параметр асимметрии тензора ГЭП η . Однако знак C из ЯКР не определяется (изменение знака C приводит к замене всей последовательности ядерных подуровней на обратную без изменения измеряемых энергий переходов). В сверхпроводящих и родственных им металлооксидах меди наиболее пригодными для ЯКР экспериментов являются следующие ядра со спинами $I > 1/2$: ^{17}O , ^{63}Cu , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{201}Hg и ^{209}Bi . Для части этих ядер (^{63}Cu , ^{137}Ba) существует еще одно ограничение — уже обсуждавшаяся выше невозможность определения порознь величин C и η , поскольку экспериментально определяется только один параметр — частота спектра ЯКР

$$\nu = (1/2)|C| \left(1 + \eta^2/3\right)^{1/2}. \quad (5)$$

Последний недостаток может быть преодолен в экспериментах по исследованию эффектов квадрупольного взаимодействия в ЯМР. Магнитное поле H расщепляет ядерный уровень на $(2I+1)$ эквидистантных подуровней с $2I$ переходами между ними. Квадрупольное взаимодействие смещает подуровень с магнитным квантовым числом m , эквидистантность подуровней нарушается, и ЯМР спектр расщепляется на $2I$ компонент. Меняя ориентацию монокристаллического (или по крайней мере текстурированного поликристаллического) образца в магнитном поле, можно порознь найти C и η даже для ядер с $I = 3/2$. Для ядер с более высоким спином величины C и η определяются из ЯМР спектров даже поликристаллов.

Кроме собственно ЯМР экспериментов, в которых используется зеemanовское расщепление во внешнем магнитном поле, возможно также исследование эффектов квадрупольного взаимодействия во внутренних магнитных полях кристалла, например, при ядерном антиферромагнитном резонансе (АФМР).

При интерпретации данных ЯМР и ЯКР важно знать валентное состояние атома-зонда. В частности, на ядрах зондов Cu^+ , Ba^{2+} и La^{3+} можно учитывать только кристаллический ГЭП (так называемые «кристаллические» зонды). Для зонда Cu^{2+} очень существен вклад валентного ГЭП. Менее определенная ситуация имеет место для кислорода. Его типичное валентное состояние O^{2-} предполагает заполненную электронную оболочку без валентного ГЭП. Однако в сверхпроводящих металлооксидах меди уровень Ферми считают находящимся в зоне электронов кислорода, из-за чего на кислородных узлах возможно появление электронных дефектов и, следовательно, валентного ГЭП. Этот вопрос будет обсуждаться далее.

1.2.2. Мессбауэровская спектроскопия (МС). В МС квадрупольные взаимодействия исследуются с помощью резонансного поглощения гамма-излучения, испускаемого ядром в источнике при переходе из возбужденного в основное состояние, ядрами того же изотопа при переходе их из основного в возбужденное состояние в поглотителе. В расщеплении мессбауэровского спектра участвуют таким образом квадрупольные взаимодействия как основного, так и возбужденного состояний ядра, причем как в поглотителе, так и в источнике. Интерпретация спектра может оказаться очень запутанной. Однако в тех случаях, когда исследуемым веществом является поглотитель (абсорбционный вариант МС), в качестве источника выбирается материал с нерасщепленной линией испускания (т.е. ядра в этом материале имеют нулевой ГЭП), а в тех случаях, когда исследуется вещество источника (эмиссионный вариант МС), нерасщепленную линию имеет поглотитель. Интерпретация при этом существенно упрощается.

В отличие от ЯМР и ЯКР спектров наблюдаемые в МС линии соответствуют не переходам между подуровнями одного основного состояния ядра, а между подуровнями различных состояний ядра (основного и возбужденного), что дает возможность определить абсолютный порядок расположения подуровней по энергиям, а значит, и знак C . Кроме того, как и в ЯМР, ЯКР, в МС определяются абсолютные величины C и η . Исключение составляет случай, когда единственное расщепленное состояние имеет спин $I = 3/2$. При этом невозможно раздельно определить C и η , а из-за симметричной картины расщепления ядерного уровня не доступен для экспериментального определения и знак C . Однако измерение мессбауэровских спектров в магнитных полях или для магнитоупорядоченных материалов и в этом случае позволяет раздельно определить C , η и определить знак C .

Из элементов, образующих сверхпроводящие металлоксиды меди, мессбауэровские изотопы имеют только РЗМ. Поэтому для исследования медных подрешеток широкое распространение получила абсорбционная МС на примесях ^{57}Fe и ^{119}Sn , которые, как уже указывалось выше, остаются за рамками этого обзора. Более перспективным представляется исследование сверхпроводящих металлоксидов меди с помощью эмиссионной МС с материнскими ядрами ^{61}Cu , ^{67}Cu и ^{155}Eu . При распаде этих ядер образуются мессбауэровские зонды ^{61}Ni и ^{67}Zn в узлах меди и ^{155}Gd в узлах РЗМ. При этом единственно возможными состояниями дочерних атомов цинка и гадолиния являются Zn^{2+} и Gd^{3+} — эти ионы являются кристаллическими зондами. Для иона Ni^{2+} , а также для всех ионов РЗМ (кроме Gd^{3+}) ГЭП на ядрах создается как ионами кристаллической решетки, так и несферическими валентными оболочками атома-зонда. Наконец, МС на изотопах ^{61}Ni и ^{67}Zn позволяет определить все параметры ядерного квадрупольного взаимодействия.

В заключение этого раздела отметим, что при интерпретации данных эмиссионной МС необходимо иметь в виду, что мессбауэровский зонд образуется в узлах решетки в результате радиоактивного распада материнского ядра и возможно проявление постэффектов ядерных превращений [24].

2. Результаты экспериментальных исследований и их сопоставление с результатами теоретических расчетов

2.1. Оксиды меди

2.1.1. Структура. Закись меди Cu_2O имеет кубическую решетку [25], в которой атомы меди формально одновалентны (Cu^+ , $3d^{10}$). Окись меди CuO имеет моноклинную решетку [26], в которой атомы меди формально двухвалентны (Cu^{2+} , $3d^9$).

Закись меди парамагнитна вплоть до $T = 4.2$ К, тогда как окись меди при $T < 230$ К переходит в антиферромагнитное состояние [27].

2.1.2. ЯМР и ЯКР ^{63}Cu . ЯКР на ядрах ^{63}Cu в Cu_2O впервые наблюдали авторы [28]; частота спектра ЯКР ^{63}Cu была $\nu = 26.020$ МГц при 289 К и $\nu = 26.697$ МГц при 87 К. Позднее авторы [29–31] при комнатной температуре получили аналогичные результаты, а автор [32] рассчитал тензор кристаллического ГЭП для узлов меди в решетке Cu_2O (модель точечных зарядов для $\text{Cu}_2^+\text{O}^{2-}$: $V_{zz} = -1.092$ е/Å³, $\eta = 0$). Используя для квадрупольного момента ядра ^{63}Cu $Q(^{63}\text{Cu}) = -0.159$ barn, автор [32] получил для коэффициента Штернхеймера иона Cu^+ $\gamma(\text{Cu}^+) = -8.5$. Впрочем, в более поздней работе [8] было проведено аналогичное сопоставление расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП для Cu_2O и получено $\gamma(\text{Cu}^+) = -5.48$, если использовать $Q(^{63}\text{Cu}) = -0.21$ barn. Этот пример иллюстрирует проблемы, возникающие при попытках сопоставления расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП даже для центров, для которых отсутствует вклад в ГЭП от валентных электронов. Это в основном связано с неопределенностью в определении величин Q и γ для одной и той же электронно-ядерной системы; ниже мы вернемся к этому вопросу.

Детальное исследование температурной зависимости частоты ЯКР ^{63}Cu в Cu_2O проведено в [29–31]: в области температур 4–350 К $\nu(T)$ имеет линейный характер, а при $T > 350$ К наблюдается отклонение от линейной зависимости.

Для CuO авторы [33] наблюдали АФМР ^{63}Cu и при 4.2 К получили $\nu = 20.079(5)$ МГц, $\eta = 0.20(1)$, магнитное поле на ядрах меди $H = 12.15(2)$ Т и углы между направлением \mathbf{H} и z -осью тензора ГЭП $\theta = 9^\circ$ и $\varphi = 0^\circ$. Эти же авторы при 260 К для CuO наблюдали спектр ЯМР ^{63}Cu : $\nu = 20.49(5)$ МГц, $\eta = 0.20(1)$. Наконец, в этой же работе при 295 К наблюдали спектр ЯКР ^{63}Cu в CuO : $\nu = 20.64(1)$ МГц. Линейную зависимость $\nu(T)$ для ^{63}Cu в CuO наблюдали авторы [34] в интервале температур 4–600 К.

Отметим, что зонд $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в CuO не является «кристаллическим» и поэтому отсутствует возможность сопоставления расчетных (в рамках модели точечных зарядов) и экспериментальных величин. По нашим данным, квантовые расчеты тензора ГЭП для решетки CuO отсутствуют.

2.1.3. Мессбауэровские исследования

а) Эмиссионная МС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$. Запись меди Cu_2O была исследована методом МС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ авторами [10], и для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди при 4.2 К было получено $C = -22.05(5)$ МГц, $\eta < 0.2$. Поскольку ион Zn^{2+} является «кристаллическим» зондом, можно сопоставить результаты экспериментального определения C и η с результатами их теоретического расчета в рамках модели точечных зарядов. Пользуясь значениями $Q(^{67}\text{Zn}) = 0.17 \text{ barn}$ и $\gamma(\text{Zn}^{2+}) = -12$, авторы [10] получили для модели $\text{Cu}_2^+\text{O}^{2-}$ $C = eQ(1-\gamma)V_{zz} = -85.2$ МГц и $\eta_{\text{cr}} = 0$. Таким образом, при качественном согласии ($C < 0$, η_{cr} , $\eta < 0.2$) отсутствует количественное согласие экспериментальных и расчетных величин. Количественное согласование может быть достигнуто либо изменением величины $\gamma(\text{Zn}^{2+})$, либо изменением зарядовой контрастности решетки. Однако, как отмечают авторы [10], возможность варьирования одновременно двух параметров для достижения согласия экспериментальных и расчетных величин снижает ценность получаемой информации.

б) Эмиссионная МС $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$. Для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди решетки Cu_2O авторы [35] при 80 К получили $|C| < 30$ МГц. В [35] отмечается, что для узлов меди расчеты в рамках модели точечных зарядов ($\text{Cu}_2^+\text{O}^{2-}$) дают $V_{zz} = -1.092 \text{ e}/\text{Å}^3$. Если воспользоваться традиционными значениями $Q(^{61}\text{Ni}) = 0.162 \text{ barn}$ и $\gamma(\text{Ni}^{2+}) = -7.92$, получим ожидаемую величину C , обусловленную только ионами кристаллической решетки $eQ(1-\gamma)V_{zz} = -55$ МГц. Таким образом, отсутствует согласие между экспериментальными и расчетными параметрами. Этот факт объясняется авторами [35] тем, что зонд $^{61}\text{Ni}^{2+}$ не является кристаллическим и для него справедливо выражение (3), причем при совпадении главных осей тензоров валентного и кристаллического ГЭП знаки W_{zz} и V_{zz} противоположны. Очевидно, для центров Ni^{2+} в медных узлах решетки Cu_2O обе составляющие тензора ГЭП оказываются одного порядка и происходит их взаимная компенсация. Если справедливо это предположение, то величина C для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди должна возрастать по мере уменьшения V_{zz} . В частности, в CuO для медных узлов решетки расчеты в рамках модели точечных зарядов ($\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$) дают $V_{zz} = 0.738 \text{ e}/\text{Å}^3$. Действительно, для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах решетки CuO авторы [35] наблюдали расщепление мессбауэровского спектра за счет комбинированного (магнитного и квадрупольного электрического) сверхтонкого взаимодействия. При этом были получены следующие параметры: $C = -43(2)$ МГц, $\eta < 0.3$, $H = 11.0(5)$ Т, $\theta < 10^\circ$. Таким образом, наблюдается качественная корреляция между C и V_{zz} для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$.

2.2. $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_4$

2.2.1. Структура. Соединение La_2CuO_4 не является сверхпроводником и только при замене части атомов лантана на стронций (или барий) возникает явление высокотемпературной сверхпроводимости. Температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c зависит от состава. В полупроводниковом состоянии соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ обладают дырочной проводимостью [1].

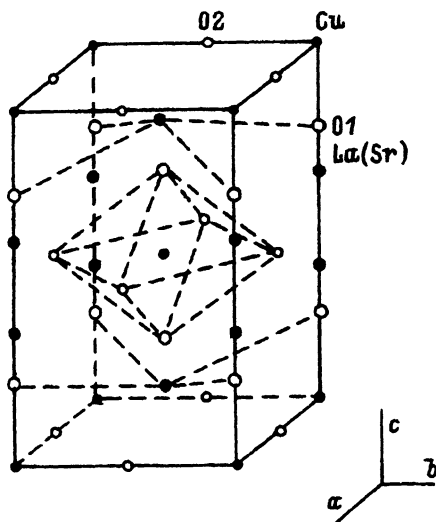


Рис. 1. Элементарная ячейка $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ [38].

Соединение La_2CuO_4 является антиферромагнетиком с температурой Нееля 250 К [36]. С ростом x температура Нееля уменьшается, и при $x > 0.07$ материал остается в парамагнитном состоянии вплоть до температуры 4.2 К [36].

La_2CuO_4 кристаллизуется в решетке типа K_2NiF_4 (слабо искаженная ортогональная структура) [37]. При $x > 0.1$ решетка $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ становится тетрагональной [38,39] (рис. 1). Зависимость постоянных решеток $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ от x приведена в [37-39].

2.2.2. ЯМР и ЯКР

а) ^{63}Cu . Керамики $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ были предметом многочисленных исследований методами ЯМР и ЯКР ^{63}Cu (см., например, [33,40-42]). В La_2CuO_4 авторы [33] наблюдали АФМР ^{63}Cu и при 1.3 К получили $\nu = 31.9$ МГц, $\eta = 0.03$, $H = 7.9$ Т, $\theta = 79^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ (θ , φ — углы вектора \mathbf{H} в главных осях тензора ГЭП).

Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x > 0.1$) спектр ЯКР ^{63}Cu отвечает двум состояниям меди: более интенсивная линия относится к центрам меди в регулярных узлах решетки, а менее интенсивная — к центрам меди, имеющим в локальном окружении структурные дефекты (например, повышенное содержание стронция) [40-42]. Для центров меди в регулярных узлах решетки авторы [42] получили следующую зависимость ν от x : $\nu = (32.4 + 2.0x)$ МГц. В принципе возможен расчет изменения параметров тензора в узлах меди решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в зависимости от x (см., например, [11]), однако сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей оказывается невозможным, так как ГЭП для зонда ^{63}Cu в решетке $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ создается как ионами решетки, так и валентными электронами иона Cu^{2+} . Квантовые же расчеты тензоров суммарного и валентного ГЭП для зондов меди в решетках $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ отсутствуют.

б) ^{17}O . Число работ, посвященных изучению керамики $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Ba})_x\text{CuO}_4$ методом ЯМР на изотопе ^{17}O , невелико; и лишь авторы [43] смогли идентифицировать спектры ЯМР, относящиеся к центрам O(1) и O(2), и определить тензор частот ЯКР O(1): $\nu_{aa} = \pm 0.10(1)$, $\nu_{bb} = \pm 0.10(1)$, $\nu_{cc} = \mp 0.20(2)$ МГц, $\eta = 0$; O(2): $\nu_{aa} = \mp 0.69(3)$, $\nu_{bb} = \pm 0.47(2)$, $\nu_{cc} = \pm 0.22(2)$ МГц, $\eta = 0.36$.

Хотя для стандартного двухвалентного состояния кислорода ГЭП на ядрах ^{17}O создается только ионами решетки, однако сопоставление данных ЯМР ^{17}O и данных по расчету тензора кристаллического ГЭП в узлах кислорода решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ оказывается неоднозначным из-за возможной локализации на центрах кислорода электронных дефектов (дырок) и появления валентного вклада в ГЭП.

в) ^{139}La . Спектры ЯКР и ЯМР ^{139}La керамик $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Ba})_x\text{CuO}_4$ были предметом многочисленных согласующихся между собой исследований (см., например, [44-47]). Для La_2CuO_4 из спектра АФМР получено [44] при 1.3 К $\nu = 6.38(2)$ МГц, $\eta = 0.01(1)$, $H = 0.0997(10)$ Т, $\theta = 78.0(5)^\circ$, а из спектров ЯКР получено [44] при 293 К $\nu = 6.13(2)$ МГц, $\eta = 0.01(1)$.

Для твердых растворов $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Ba})_x\text{CuO}_4$ спектры АФМР ^{139}La при 1.3 К наблюдались только для составов с $x < 0.025$ [45]. Отмечается, что одновременно с исчезновением антиферромагнетизма при $x > 0.025$ появляется сверхпроводимость. Зависимости $\nu(x)$ в области составов $0 < x < 0.08$ получены авторами [46], а в области $0.08 < x < 0.15$ авторами [45,47], причем для последней области $\nu = (6.5 - 3.1x)$ МГц.

Зонд $^{139}\text{La}^{3+}$ является «кристаллическим», и в принципе возможен расчет изменения параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах лантана решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в зависимости от x . Авторы [18] провели расчет тензора кристаллического ГЭП для узлов лантана решетки La_2CuO_4 (использовалась кластерная модель) и подбором значений $Q(^{139}\text{La})$ и $\gamma(\text{La}^{3+})$ смогли добиться согласия расчетных и экспериментальных величин. Аналогичное согласие получили авторы [6] при использовании модели точечных зарядов. Однако произвольность в выборе $Q(^{139}\text{La})$ и $\gamma(\text{La}^{3+})$, а также зарядовой контрастности решетки снижает ценность получаемой информации.

Отметим также, что авторы [48] провели измерение зависимости частоты ЯКР ^{139}La в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.1$) от давления. Продемонстрировано, что отсутствует согласие между экспериментальными и расчетными зависимостями ν от давления, если использовать для расчетов модель точечных зарядов.

2.2.3. Мессбауэровские исследования

а) Эмиссионная МС ^{67}Cu (^{67}Zn). Авторы [11] определили параметры квадрупольного взаимодействия для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в медных узлах решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2$): для всех составов $\eta < 0.2$, а величина C меняется от 11.8(3) до 11.1(3) МГц при изменении x от 0.1 до 0.2. Были проведены расчеты тензора кристаллического ГЭП для медных узлов решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, однако при этом не было обнаружено согласия между расчетными и экспериментальными величинами при использовании традиционных значений $Q(^{67}\text{Zn})$ и $\gamma(\text{Zn}^{2+})$. Авторы

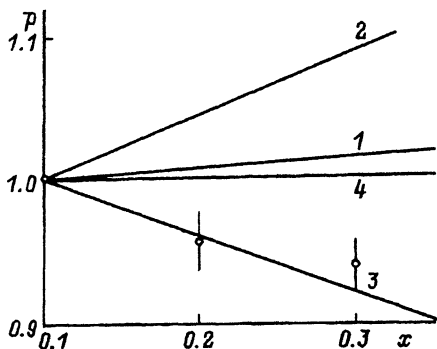


Рис. 2. Зависимость $p=V_{zz}(x)/V_{zz}(x=0.1)$ от x для узлов меди решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ для различных моделей. 1 — дырка локализована в узлах меди, 2 — дырка локализована в узлах O(1), 3 — дырка локализована в узлах O(2), 4 — дырка локализована одновременно в узлах O(1) и O(2). Точками представлены данные эмиссионной МС ^{67}Cu (^{67}Zn) [11].

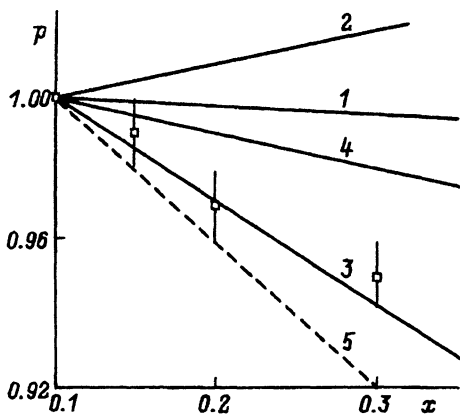


Рис. 3. Зависимость $p=V_{zz}(x)/V_{zz}(x=0.1)$ от x для узлов лантана решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ для моделей, приведенных на рис. 2.

Точками представлены данные эмиссионной МС ^{155}Eu (^{155}Gd) [49]; прямой 5 — зависимость согласно данным ЯМР и ЯКР ^{139}La [42].

[11] отмечают, что согласие может быть достигнуто путем варьирования значений $Q(^{67}\text{Zn})$, $\gamma(\text{Zn}^{2+})$ и зарядовой контрастности решетки, что приводит к очевидной неоднозначности в интерпретации экспериментальных результатов. Поэтому в работе [11] предложено использовать сравнение отношений $P = C(x)/C(x = 0.1)$ и $p = V_{zz}(x)/V_{zz}(x = 0.1)$, поскольку указанные отношения не должны зависеть ни от выбора коэффициента Штернхеймера, ни от квадрупольного момента ядра ^{67}Zn , ни от зарядовой контрастности решетки. На рис. 2 приведены зависимости $p(x)$ для узлов меди, причем расчет V_{zz} проводился в приближении модели точечных зарядов для четырех вариантов локализации дырки, появляющейся при замещении ионов La^{3+} на Sr^{2+} . Видно, что согласие расчетных и экспериментальных зависимостей достигается лишь для случая, когда дырка локализована преимущественно в подрешетке атомов кислорода O(2), находящихся в одной плоскости с атомами меди.

б) Эмиссионная МС ^{155}Eu (^{155}Gd). Авторы [49] измерили величину $W = (1/2)|C|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ для зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в узлах лантана решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ при 80 K): она меняется от 1.46(2) до 1.36(2) mm/s при изменении x от 0 до 0.3. На рис. 3 приведена расчетная зависимость $p = V_{zz}(x)/V_{zz}(x = 0.1)$ от x для узлов лантана решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (расчет проводился в приближении модели точечных зарядов). Видно, что согласие с экспериментальными отношениями $P = W(x)/W(x = 0.1)$ достигается для модели, когда дырки локализованы преимущественно в подрешетке O(2) (для узлов лантана $\eta_{\text{cr}} = 0$ для всех значений x , и поэтому возможно сопоставление V_{zz} и W). На этом же рисунке приведены экспериментальные отношения частот ЯКР ^{139}La (данные взяты из [45]). Видно, что согласие с расчетными величинами достигается также для модели, когда дырки локализованы в подрешетке O(2).

с) Абсорбционная МС ^{155}Gd . Для зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в лантановых узлах решетки $\text{La}_{1.755}\text{Gd}_{0.075}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ при 1.5 К были получены $^{[50]}$ $W = (1/2)C(1 + \eta^2/3)^{1/2} = -4.2(2) \text{ mm/s}$ и $H = 20(2) \text{ Т}$. Знак W совпадает со знаком V_{zz} в узлах лантана (см., например, $^{[11]}$), однако абсолютное значение W существенно превышает значение W , полученное в $^{[49]}$ для тех же зондов в лантановых узлах решетки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.

д) Эмиссионная МС ^{61}Cu (^{61}Ni). Для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах решетки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ авторы $^{[35]}$ получили при 80 К $C = -50(2) \text{ МГц}$, $\eta = 0$. Для решетки La_2CuO_4 мессбауэровский спектр ^{155}Gd отвечал зеemanовскому мультиплету $^{[35]}$: $C = -49(3) \text{ МГц}$, $\eta = 0$, $H = 8.5(5) \text{ Т}$, $\theta = 80(0)^\circ$.

2.3. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

2.3.1. Структура. Соединение Nd_2CuO_4 не является сверхпроводником, но при замене части атомов неодима на церий возникает явление высокотемпературной сверхпроводимости. При $T > T_c$ соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ может быть получено с электронным типом проводимости, хотя температурный ход постоянной Холла указывает на возможность изменения типа проводимости в области низких температур $^{[51]}$.

Керамика Nd_2CuO_4 является антиферромагнетиком (температура Нееля 250 К $^{[52]}$), тогда как $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ остается в парамагнитном состоянии вплоть до 1.3 К.

Твердые растворы $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ имеют структуру типа Nd_2CuO_4 . Температурные зависимости постоянных решеток $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ приведены в $^{[52,53]}$.

2.3.2. ЯКР и ЯМР ^{63}Cu . Спектры АФМР ^{63}Cu для Nd_2CuO_4 были измерены в $^{[54-56]}$: $\nu = 14.1 \text{ МГц}$, $\eta = 0$, $H = 10.4 \text{ Т}$, $\theta = 85(5)^\circ$ (при 1.3 К).

Введение в состав керамики церия не приводит к изменению параметров спектров АФМР ^{63}Cu (при 1.3 К) вплоть до $x = 0.13$, а затем спектр АФМР исчезает $^{[56]}$. Керамика состава $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ дает спектр ЯМР ^{63}Cu , но в спектре отсутствуют эффекты квадрупольного взаимодействия $^{[54,56-58]}$. Причины такого явления неясны, и мы вернемся к этой проблеме ниже.

2.3.3. Мессбауэровские исследования

а) Абсорбционная МС ^{155}Gd . Авторы $^{[59,60]}$ использовали для исследования соединений R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) МС на примесных атомах ^{155}Gd , обнаружена корреляция между изменением величины W и атомным номером РЗМ (при переходе от $\text{Pr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$ к $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$ величина W возрастает от 1.0 до 1.3 mm/s). Следует подчеркнуть, что ГЭП для зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ создается только ионами кристаллической решетки, поэтому принципиально возможно количественное сопоставление расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП. Однако авторы $^{[59,60]}$ были вынуждены вводить большие концентрации мессбауэровского зонда, поэтому для расчета тензора кристаллического ГЭП необходимо было провести нейтронографическое определение параметров элементарных ячеек исследованных твердых растворов, а это является самостоятельной задачей, которая не была решена в работах $^{[59,60]}$.

б) Эмиссионная МС ^{67}Cu (^{67}Zn). Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в медных узлах решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ при 4.2 К авторы [12] получили $C = 15.5(5)$ МГц, $\eta < 0.2$. Этот экспериментальный факт противоречит данным ЯМР, ЯКР ^{63}Cu , согласно которым для решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в узлах меди отсутствуют эффекты квадрупольного взаимодействия (см. раздел 2.3.2). Авторы [12] полагают, что электроны, появляющиеся при замещении ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , локализируются преимущественно в подрешетке меди, это приводит к уменьшению валентного вклада в тензор суммарного ГЭП на зонде ^{63}Cu и к эффекту взаимной компенсации валентного и кристаллического ГЭП.

с) Эмиссионная МС ^{61}Cu (^{61}Ni). Для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах решеток Nd_2CuO_4 и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ были получены одинаковые параметры ядерного квадрупольного взаимодействия: $C = -43(2)$ МГц, $\eta = 0$ (при 80 К) [61]. Это, очевидно, подтверждает справедливость выводов авторов [12] о независимости параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах меди от присутствия церия и о пространственной локализации электронов в медной подрешетке керамики $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Для керамики Nd_2CuO_4 мессбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) при 80 К отвечает присутствию на ядрах ^{61}Ni магнитного поля ($H = 10.0(5)$ Т, $\theta = 80(10)^\circ$), что, очевидно, связано с антиферромагнитным упорядочением медной подрешетки.

2.4. $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

2.4.1. Структура. Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ может существовать в области $0 < x < 1$, причем T_c зависит от x и уменьшается от 93 (при $x = 0$) до 0 К (при $x > 0.65$) [62]. Соединения $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R — РЗМ) имеют $T_c = 80-90$ К [63].

Соединения состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеют орторомбическую структуру, а соединения состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ — тетрагональную структуру, причем переход от одной структуры к другой для керамики

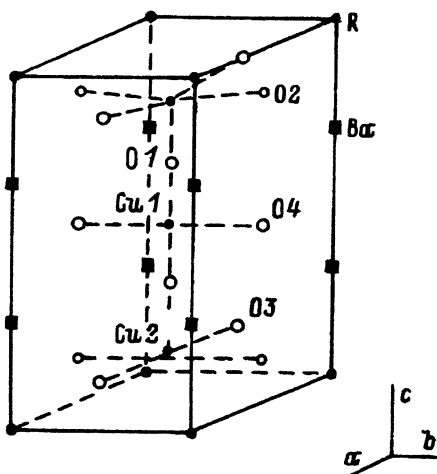


Рис. 4. Элементарная ячейка $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [65].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ происходит при $x > 0.6$ [64]. На рис. 4 приведена элементарная ячейка соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Зависимости постоянных решеток $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ от температуры и ионного радиуса редкоземельных ионов приведены в [63,65,66].

Керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ является антиферромагнетиком при $x > 0.65$, а температура Нееля зависит от x и для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ она равна 418 K [67]. Магнитоупорядочена только подрешетка Cu(2). Для керамик $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ магнитное упорядочение наблюдается и для подрешеток РЗМ, но температуры перехода лежат в области 0.5–2.0 K [68].

2.4.2. ЯМР и ЯКР

а) ^{63}Cu . Спектры ЯКР и ЯМР ^{63}Cu в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были предметом весьма многочисленных и согласующихся исследований (см., например, обзор [2]). Спектр ЯКР ^{63}Cu состоит из двух линий: более интенсивной ($\nu = 31.5$ МГц) и менее интенсивной ($\nu = 22.05$ МГц). Исходя из заселенности состояний, первую линию приписывают центрам Cu(2), а вторую — центрам Cu(1). Из спектров ЯМР ^{63}Cu для Cu(1) получено $\eta = 0.97$ и для Cu(2) $\eta = 0$ [69].

Авторы [70] определили тензор частот ЯКР ^{63}Cu .

	ν_{aa} , МГц	ν_{bb} , МГц	ν_{cc} , МГц
Cu(1)	$\pm 19.03(7)$	$\mp 19.17(7)$	$\pm 0.16(3)$
Cu(2)	$\pm 15.94(5)$	$\pm 15.56(5)$	$\mp 31.50(5)$

Авторы [71] из спектров АФМР ^{63}Cu при $T = 1.3$ K для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ получили Cu(1): $\nu = 30.11(2)$ МГц, $\eta = 0$; Cu(2): $\nu = 22.87(5)$ МГц, $\eta = 0$, $H = 7.665(5)$ T, $\theta = 90(10)^\circ$.

Температурные зависимости ν для Cu(1) и Cu(2) были получены авторами [72–75] для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. В частности, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $d\nu(\text{Cu} - 1)/dT = +0.8(1)$ кГц/К и $d\nu(\text{Cu} - 2)/dT = -1.6(1)$ кГц/К [73]. Авторы [73,75] обнаружили аномальное уменьшение частоты ЯКР соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ вблизи T_c . Зависимости ν от ионного радиуса редкоземельных ионов для Cu(1) и Cu(2) были получены авторами [76,77]. В принципе возможен расчет зависимости параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах меди как от температуры (для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), так и от радиуса ионов РЗМ (для $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Однако сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей такого рода оказывается невозможным из-за того, что ГЭП на ядрах ^{63}Cu создается как ионами решетки, так и валентными электронами иона-зонда $\text{Cu}(2)^{2+}$. Квантово-механические расчеты параметров тензора суммарного ГЭП для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не дают согласующихся с экспериментом результатов (по крайней мере, для центров Cu(2) расхождение между экспериментальными и расчетными параметрами достигает 50%) [20,21,23].

б) ^{17}O . Спектры ЯМР ^{17}O для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ были изучены в большом числе работ, однако лишь авторы [78,79] смогли идентифицировать спектры ЯМР от всех четырех атомов кислорода решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Узел кислорода	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
ν , МГц	1.096	0.966	0.986	1.626
η	0.316	0.237	0.214	0.406
z -ось тензора ГЭП	c	b	a	b

Хотя для стандартного двухвалентного состояния кислорода ГЭП на ядре ^{17}O создается только ионами решетки, сопоставление данных ЯМР ^{17}O и данных по расчету тензора кристаллического ГЭП в узлах кислорода решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ оказывается неоднозначным из-за возможной локализации на центрах кислорода электронных дефектов (дырок). Ниже мы вернемся к этой проблеме.

с) ^{137}Ba . Авторы [80] методами ЯМР, ЯКР ^{137}Ba в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ измерили $\nu(T)$ в области температур 4–300 К, определили $\eta = 0.92$ и показали, что z -ось тензора ГЭП направлена по кристаллографической оси c . Авторы [81] при 300 К определили тензор суммарного ГЭП для $^{137}\text{Ba}^{2+}$ $U_{aa} = \mp 8.1$, $U_{bb} = \mp 0.2$, $U_{cc} = \pm 8.3$ (в единицах 10^{21}V/m^2 ; принято $Q(^{17}\text{O}) = 0.028 \text{ barn}$).

Зонд $^{137}\text{Ba}^{2+}$ является «кристаллическим», однако сопоставление экспериментальных и расчетных (модель точечных зарядов) параметров тензора ГЭП оказывается невозможным из-за неопределенности величин $Q(^{137}\text{Ba})$, $\gamma(\text{Ba}^{2+})$ и зарядовой контрастности решетки.

2.4.3. Мессбауэровские исследования

а) Абсорбционная МС на изотопах РЗМ. Керамики $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были предметом мессбауэровских исследований на изотопах ^{151}Eu [82–86], ^{155}Gd [68], ^{161}Dy [68], ^{166}Er [87], ^{169}Tm [88], ^{170}Yb [89]. Однако для всех перечисленных зондов (кроме ^{155}Gd) ГЭП создается как ионами кристаллической решетки, так и несферическими $4f$ -электронами самого атома-зонда. Поэтому сопоставление экспериментальных и расчетных параметров тензора ГЭП оказывается невозможным. Наиболее важным результатом указанных исследований является вывод о трехвалентности всех РЗМ в решетках $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

По-видимому, наибольшее число работ было проведено на изотопе ^{151}Eu , что в основном связано с относительной простотой реализации мессбауэровского эксперимента на этом изотопе. Мессбауэровский переход в ^{151}Eu совершается между уровнями со спинами $5/2$ и $7/2$, так что тонкая структура мессбауэровского спектра ^{151}Eu в случае нахождения атома-зонда в некубическом окружении должна состоять из восьми линий. Однако экспериментальные спектры орторомбической и тетрагональной модификаций керамики $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представляют собой одиночные линии (несколько уширенные по сравнению с естественной шириной спектральной линии). Согласно [83], $C = -76 \text{ MHz}$ при 90 К для обеих модификаций. Из температурной зависимости C для $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ авторы [83] смогли определить вклад в ГЭП на ядрах ^{151}Eu ионов кристаллической решетки (-110 MHz) и валентных электронов иона Eu^{3+} (34 MHz). Однако отметим, что авторы [84] получили

существенно другую температурную зависимость C , а авторы [86] смогли обнаружить особенности на этой зависимости в области T_c .

Следует подчеркнуть, что малая разрешающая способность МС на изотопе ^{151}Eu не позволяет надежно определять величины C и η , хотя, по-видимому, знак C определен надежно (см., например, [85]). Однако даже знак C не может быть положен в основу сравнения с результатами расчета V_{zz} в узлах европия, поскольку для ионов Eu^{3+} ГЭП на ядрах ^{151}Eu создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами атома-зонда; хотя знаки V_{zz} и W_{zz} различны, однако в различных моделях расчета встречается как вариант $|W_{zz}| > |V_{zz}|$ (см., например, [6]), так и вариант $|W_{zz}| < |V_{zz}|$ (см., например, [68]). Это, естественно, приводит либо к случаю $U_{zz} > 0$, либо к случаю $U_{zz} < 0$.

Более информативными оказались другие мессбауэровские изотопы. Так, для ^{155}Gd мессбауэровские спектры для двух модификаций керамики $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при 4.2 К представляют собой дублеты (плохо разрешенные квадрупольные мультиплеты, состоящие из пяти линий), однако при $T < T_N$ в спектрах появляется зеемановское расщепление, позволяющее определить все параметры ядерного квадрупольного взаимодействия [68]: $C = -196(8)$ МГц, $\eta = 0.42(3)$ для $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; $C = -165(7)$ МГц, $\eta = 0.03(3)$ для $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (для квадрупольного момента ядра ^{155}Gd в основном состоянии принято $Q(^{155}\text{Gd}) = 0.159$ barn).

Отметим, что авторы [68], привлекая данные по рассеянию медленных нейтронов в решетке $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, смогли установить, что z -ось тензора ГЭП в узлах гадолиния направлена по кристаллографической оси c .

Ион Gd^{3+} является «кристаллическим» зондом, и для него возможно сопоставление экспериментальных и расчетных (приближение модели точечных зарядов) параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, однако отсутствие надежных значений $\gamma(\text{Gd}^{3+})$ и данных по зарядовой контрастности решетки не позволяет проводить количественного сопоставления.

В мессбауэровских спектрах ^{161}Dy керамик $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ магнитное расщепление проявляется при $T > T_N$, что объясняется авторами [68] релаксационными эффектами для центра Dy^{3+} . Получены следующие параметры ядерного квадрупольного взаимодействия при 1.4 К [68]: $C = 685(17)$ МГц для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $C = 697(29)$ МГц для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (для квадрупольного момента ядра ^{161}Dy в основном состоянии принято $Q(^{161}\text{Dy}) = 2.35$ barn). Исходя из знака U_{zz} , сделан вывод о доминирующем вкладе в ГЭП на ядрах ^{161}Dy от валентных электронов иона Dy^{3+} (для узлов РЗМ в решетках $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ модель точечных зарядов дает $V_{zz} < 0$) [68].

Аналогичная чувствительность к магнитным фазовым переходам обнаружена и в мессбауэровских спектрах ^{166}Er керамик $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [87]. При 0.05 К получено $C = -3(6)$ МГц для $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $C = 87(6)$ МГц для $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. По крайней мере, для тетрагональной модификации нельзя сделать вывода о преобладающем вкладе в ГЭП на ядрах ^{166}Er от валентных электронов иона Er^{3+} .

Для $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ авторы [88] наблюдали температурную зависимость C на изотопе ^{169}Tm , причем считается, что минимум на зависимости $C(T)$ при $T = 90$ К связан не с фазовым переходом в сверхпроводящее состояние, а обусловлен эффектами кристаллического поля. Из отрицательного знака C сделан вывод о преимущественном вкладе в ГЭП на ядрах ^{169}Tm от валентных электронов иона Tm^{3+} .

Наконец, на изотопе ^{170}Yb для $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ авторы [89] наблюдали переход в магнитоупорядоченное состояние при $T < 0.3$ К. При 0.5 К получено $C = 544$ МГц, а при 0.05 К — $C = 217$ МГц.

Отметим, что авторы [90] использовали примесные атомы ^{170}Yb для исследования керамики $\text{Y}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, причем имела отчетливая разница в тонкой структуре мессбауэровских спектров двух модификаций керамики. Информация о параметрах тензора кристаллического ГЭП была получена авторами [91], которые ввели в керамику $\text{RgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ «кристаллический» зонд ^{153}Gd . Однако сопоставление экспериментальных и расчетных значений параметров ядерного квадрупольного взаимодействия не проводилось.

Таким образом, с использованием абсорбционной МС на изотопах РЗМ получена обширная информация о магнитных и электрических сверхтонких взаимодействиях в узлах РЗМ решеток $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Однако количественное сопоставление экспериментальных и расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия оказывается невозможным из-за отсутствия надежных данных по коэффициентам Штернхеймера для ионов R^{3+} , а также из-за невозможности разделения вкладов в ГЭП на ядрах зондов от валентных электронов и ионов кристаллической решетки.

б) Эмиссионная МС ^{67}Cu (^{67}Zn). Параметры тензора кристаллического ГЭП для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были определены авторами [10] при 4.2 К: $C(1) = 20.1(5)$ МГц, $\eta(1) = 0.95(5)$ для зонда $\text{Zn}(1)$ и $C(2) = 11.8(5)$ МГц, $\eta(2) < 0.2$ для зонда $\text{Zn}(2)$.

Поскольку сопоставление экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП для зондов $\text{Zn}(1)$ и $\text{Zn}(2)$ оказывается невозможным (мы уже неоднократно обсуждали эту проблему), авторы [10] предложили сопоставлять отношения $P = C(1)/C(2)$ и $p = V_{zz}(1)/V_{zz}(2)$ (здесь $V_{zz}(1)$, $V_{zz}(2)$ — главные компоненты тензора кристаллического ГЭП в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ соответственно), так как эти отношения не зависят ни от $\gamma(\text{Zn}^{2+})$, ни от $Q(^{67}\text{Zn})$, ни от зарядовой контрастности решетки. Кроме того, возможно также сопоставление параметров асимметрии, а условие электронейтральности дает четвертое уравнение в системе уравнений для определения эффективных зарядов четырех атомов решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Принимая заряды катионов равными их традиционной валентности (Y^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+}), авторы [10] установили, что наилучшее согласие экспериментальных и расчетных параметров тензора ГЭП достигается для модели, когда атомы $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ имеют эффективные заряды, близкие к их традиционной валентности (O^{2-}), в то время как заряд атомов $\text{O}(4)$ существенно отличается от таковой ($\text{O}^{1.3-}$). Иными словами, в подрешетке цепочечного кислорода локализована дырка, понижающая эффективный

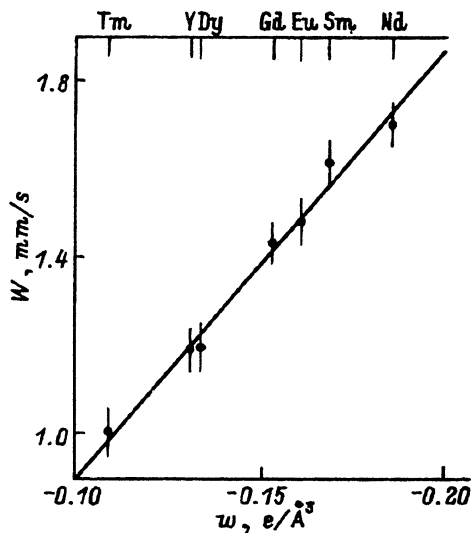


Рис. 5. Зависимость квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров ^{155}Eu (^{155}Gd) W от расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП w в узлах R решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [49].

заряд этих атомов. Позднее авторы [92] провели аналогичные исследования для керамик $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$) и получили близкие результаты для распределения зарядов по узлам решеток. Наконец, авторы [93] обратили внимание на тот факт, что центры $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеют практически заполненную валентную оболочку и, следовательно, ГЭП на ядрах ^{17}O для этих центров создается только ионами кристаллической решетки. Исходя из этого, они расширили систему уравнений для определения эффективных зарядов атомов за счет зондов $^{17}\text{O}(1)$, $^{17}\text{O}(2)$ и $^{17}\text{O}(3)$. Полученная при этом модель распределения зарядов атомных центров по узлам кристаллических решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

$$\text{R}^{3+}\text{Ba}_2^{1.91+}\text{Cu}(1)^{1.91+}\text{Cu}(2)^{1.84+}\text{O}(1)^{1.99-}\text{O}(2)^{1.85-}\text{O}(3)^{1.75-}\text{O}(4)^{1.22-}$$

смогла описать экспериментальные данные ЯКР и ЯМР ^{137}Ba [80] и абсорбционной МС ^{155}Gd [68]. Она удовлетворяет также требованиям трехмерного характера сверхпроводимости в соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

с) Эмиссионная МС ^{155}Eu (^{155}Gd). Авторы [49] определили величины W для зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в узлах РЗМ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Tm}$); при переходе от $\text{Nd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ к $\text{Tm}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ W уменьшается от 1.70(5) до 1.00(5) мм/с. Были рассчитаны $w = V_{zz} (1 + \eta_{ct}^2/3)^{1/2}$ в узлах РЗМ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для модели, предложенной в [93], а также построена зависимость $W = f(w)$. Как видно из рис. 5, наблюдается согласие экспериментальных и расчетных величин. Отметим, что на зависимость $W = f(w)$ укладываются и данные авторов [91] (абсорбционная МС для зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в решетке $\text{R}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).

д) Эмиссионная МС ^{61}Cu (^{61}Ni). Для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при 80 К были получены параметры $C(1) = -32(2)$ МГц для зонда $\text{Ni}(1)$ и $C(2) = -54(2)$ МГц для зонда $\text{Ni}(2)$ [35]. Для керамики $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ спектр $\text{Ni}(1)$ оставался парамагнитным ($C(1) < 1$ МГц), тогда как в спектре $\text{Ni}(2)$ наблюдалась магнитная сверхтонкая структура ($C(1) = -48$ МГц, $H = 8.5(5)$ Т, $\theta = 90(10)^\circ$) [35].

2.5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

2.5.1. Структура. Решетка керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ приведена на рис. 6 [94]. Температурные зависимости постоянных решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ получены авторами [94,95].

2.5.2. ЯМР и ЯКР

а) ^{63}Cu . Методами ЯМР и ЯКР ^{63}Cu соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ изучено авторами [72,96] и при $T = 150$ К получено для $\text{Cu}(1)$: $|C| = 36.0(4)$ МГц, $\eta = 0.85(5)$; для $\text{Cu}(2)$: $|C| = 59.44(4)$ МГц, $\eta = 0.01(1)$ (впрочем, авторы [97] для узлов $\text{Cu}(1)$ определили $\eta = 0.951(5)$).

В [96] приведены температурные зависимости частоты ЯКР ν для $^{63}\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$. В принципе возможен расчет температурной зависимости параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах меди решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Однако сопоставление расчетной и экспериментальной зависимостей оказывается невозможным из-за того, что ГЭП на ядрах ^{63}Cu создается как ионами решетки, так и валентными электронами иона-зонда Cu^{2+} . Квантово-механические расчеты тензора суммарного ГЭП для $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ не дали удовлетворительного согласия с экспериментом (например, для $^{63}\text{Cu}(2)$ расхождение составляет 50%) [22].

б) ^{17}O . ЯМР ^{17}O для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ позволил определить параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для всех узлов кислорода [98-100]. В частности, согласно авторам [99], имеем

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
ν_{aa} , МГц	-2.459	6.180	-3.785	-5.671
ν_{bb} , МГц	-4.098	-3.748	6.165	6.065
ν_{cc} , МГц	6.556	-2.432	-2.380	-0.390

знак поставлен в соответствии с теоретическими расчетами авторов [22].

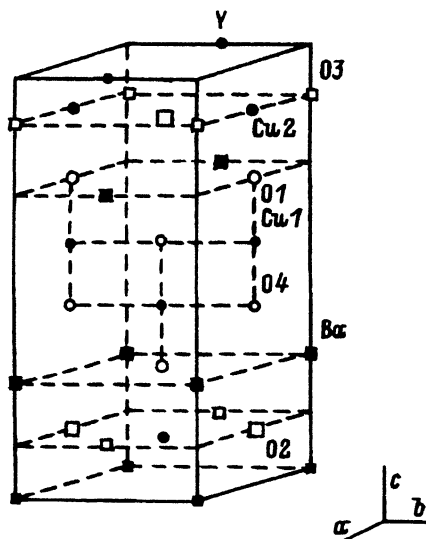


Рис. 6. Элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [94].

2.5.3. Мессбауэровские исследования. Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1) и Cu(2) решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ при 4.2 К получены $^{[13]}$ $C(1) = 14.3(3)$ МГц, $\eta = 0.70(5)$ для зонда Zn(1) и $C(2) = 12.3(3)$ МГц, $\eta < 0.2$ для зонда Zn(2).

По аналогии с методикой, предложенной в $^{[10]}$, авторы $^{[13]}$ привели сравнение расчетных и экспериментальных отношений главных компонент тензора кристаллического ГЭП и пришли к выводу о том, что согласие расчетных и экспериментальных величин достигается для случая, когда дырки локализованы в подрешетке O(4).

3. Сопоставление данных ЯМР, ЯКР и МС

Итак, эффективным методом определения зарядов атомов служит сравнение экспериментально определенных и рассчитанных параметров тензора ГЭП для конкретных узлов решетки. Наибольший интерес в таких исследованиях представляют узлы меди, поскольку именно эти атомы входят в состав всех ВТСП.

Из методов определения ГЭП в узлах меди особо следует выделить методы ЯМР, ЯКР ^{63}Cu и эмиссионной МС ^{67}Cu (^{67}Zn). Для $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ГЭП на ядре-зонде создается ионами кристаллической решетки и несферической валентной оболочкой атома-зонда, причем, когда ориентации главных осей всех тензоров совпадают, для компонент тензора ГЭП справедливо выражение (3). Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ отсутствует вклад в ГЭП от несферических валентных электронов, и, как следствие, имеем

$$U_{pp} = (1 - \gamma)V_{pp}. \quad (6)$$

Расчет тензора кристаллического ГЭП может быть проведен в рамках апробированной модели точечных зарядов; для этих расчетов необходимо лишь знание параметров элементарной ячейки соответствующего кристалла (см. (4)), а эти данные для рассмотренных ВТСП опубликованы. Определяемые заряды ионов в узлах решетки могут выступать при этом как подгоночные параметры.

Однако как для случая эмиссионной МС ^{67}Cu (^{67}Zn), так и для случая ЯМР, ЯКР ^{63}Cu число экспериментально измеряемых параметров уступает числу определяемых зарядов и требуется привлечение дополнительных экспериментальных данных. В этом аспекте является актуальным нахождение общих зависимостей между данными ЯКР, ЯМР ^{63}Cu и эмиссионной МС ^{67}Cu (^{67}Zn), позволяющих качественно судить о зарядовом состоянии атомов в решетках ВТСП. В настоящем разделе рассмотрены такие зависимости, предложенные нами, между постоянными квадрупольного взаимодействия на ядрах ^{63}Cu $\{C(\text{Cu})\}$ и ^{67}Zn $\{C(\text{Zn})\}$.

3.1. Корреляция между $|C(\text{Cu})|$ и $C(\text{Zn})$. В таблице приведены данные о величинах $|C(\text{Cu})|$ и $C(\text{Zn})$, определенных методами ЯКР, ЯМР ^{63}Cu и эмиссионной МС ^{67}Cu (^{67}Zn), для металлооксидов меди. Поскольку методы ЯКР и ЯМР позволяют определить $C(\text{Cu})$ с точностью до знака, то на рис. 7 приведена диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$. Видно, что точки, отвечающие соединениям (1-7) (см. таблицу), ложатся на прямую, причем

$$C(\text{Cu}) = 197 - 11.3C(\text{Zn}) \quad (7)$$

(все величины в МГц).

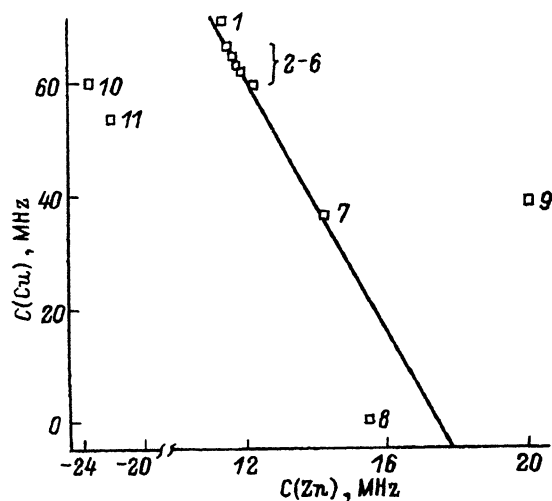


Рис. 7. Диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ для узлов меди. Обозначения точек приведены в таблице. Линейная зависимость проведена по МНК для точек 1-7.

Величины $|C(\text{Cu})|$, $C(\text{Zn})$ и V_{zz} для металлоксидов меди

№	Соединение	Узел	$ C(\text{Cu}) $, MHz	$C(\text{Zn})$, MHz	V_{zz} , $e/\text{Å}^3$
1	$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	Cu	70.8 [42]	11.4 [11]	0.588 [38]
2	$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	66.2 [77]	11.55 [92]	0.588 [63,67]
3	$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	64.6 [77]	11.70 [92]	0.598 [63,67]
4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	63.0 [77]	11.8 [10]	0.603 [63,67]
5	$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	61.8 [77]	11.90 [92]	0.610 [63,67]
6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Cu(2)	59.44 [96]	12.3 [13]	0.666 [94]
7	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Cu(1)	36.0 [96]	14.3 [13]	0.800 [94]
8	$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	Cu	0.0 [56]	15.5 [12]	0.788 [53]
9	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(1)	38.4 [70]	20.1 [10]	0.963 [63,67]
10	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Cu(1)	60.2 [71]	-23.5 [10]	-1.253 [64]
11	Cu_2O	Cu	53.6 [30]	-22.0 [10]	-1.092 [25]
12	CuO	Cu	39.9 [33]		0.738 [26]
13	La_2CuO_4	Cu	63.8 [33]		0.604 [38]
14	Nd_2CuO_4	Cu	28.2 [56]		0.791 [52]
15	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Cu(2)	45.7 [71]		0.667 [64]
16	$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	65.2 [77]		0.597 [63,67]
17	$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	64.8 [77]		0.595 [63,67]
18	$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	63.0 [77]		0.604 [63,67]
19	$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	62.8 [77]		0.607 [63,67]

Примечание. Расчет V_{zz} проводился для моделей зарядового распределения, как указано в тексте, с использованием структурных данных цитируемых работ в столбце V_{zz} .

Из соотношений (3) и (6) следует, что линейная зависимость (7) является следствием одинаковой величины валентной составляющей в ГЭП для Cu^{2+} в металлооксидах меди, описываемых формулами (1)–(7). При этом уменьшение $|C(\text{Cu})|$ при увеличении $|C(\text{Zn})|$ свидетельствует о противоположных знаках валентного и кристаллического вкладов в формуле (3) и о соотношении $|(1-R_0)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$ для Cu^{2+} в соединениях (1)–(7). Поскольку измеренные значения $C(\text{Zn})$ для соединений (1)–(7) положительны, то величина $eQ(1-R_0)W_{zz}$ для Cu^{2+} оказывается положительной и равной 197(8) МГц. Это означает также, что для соединений (1)–(7) $C(\text{Cu}) > 0$.

Вне прямой (7) находятся точки для Cu_2O , $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, и для узлов $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ существует по крайней мере две причины этого: 1) отличие валентности меди от стандартной +2 (медь в Cu_2O и медь в позициях $\text{Cu}(1)$ решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ одновалентна, а в $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ валентность меди существенно отличается от +2 [12]); 2) различная ориентация главных осей тензоров суммарного и кристаллического ГЭП (для центров $^{63}\text{Cu}(1)^{2+}$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $U_{zz} = U_{bb}$ [70] и $V_{zz} = V_{aa}$ [93]).

Данные для Cu^{2+} с валентным вкладом в константу квадрупольного взаимодействия около 197 МГц и с совпадающими z -осями тензоров валентного и кристаллического ГЭП должны находиться на прямой (7). Таким образом, диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ служит для отбора таких центров меди без использования каких-либо моделей. Диаграмма позволяет также устанавливать знак $C(\text{Cu})$, но только для центров меди, данные для которых лежат на прямой (7). В отдельных случаях положение точки на диаграмме помогает определить степень отклонения электронной структуры иона меди от $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$. Например, для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ нужно учесть, что из-за добавления 0.15 электрона к $3d$ -оболочке меди [12] валентный вклад в $C(\text{Cu})$ становится меньше на величину $0.15 \cdot 197 = 29.7$ МГц. После внесения этой поправки в $C(\text{Cu})$ точка, отвечающая соединению $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, смещается на диаграмме $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ вверх и оказывается вблизи прямой (7).

3.2. Корреляция между $C(\text{Cu})$ и V_{zz} . Некоторые дополнительные сведения о зарядах атомов в узлах решеток оксидов меди можно получить из диаграммы $C(\text{Cu}) - V_{zz}$, но уже в рамках определенной модели распределения зарядов. Для построения этой диаграммы (рис. 8) расчет V_{zz} проведен нами в рамках модели точечных зарядов.

При расчетах V_{zz} принципиальное значение имеет выбор модели зарядового распределения по узлам решетки. Для сверхпроводящих оксидов считалось, что заряды соответствующих атомов равны их традиционной валентности. Для сверхпроводящих оксидов модели брались из [11–13, 93].

Диаграмма $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ аналогична диаграмме $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$, поскольку $C(\text{Zn})$, согласно соотношению (6), пропорционально V_{zz} , однако содержит большее число точек, так как величины $C(\text{Zn})$ измерены для ограниченного числа оксидов. Знак $C(\text{Cu})$ определялся из диаграммы $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$, как это описано выше.

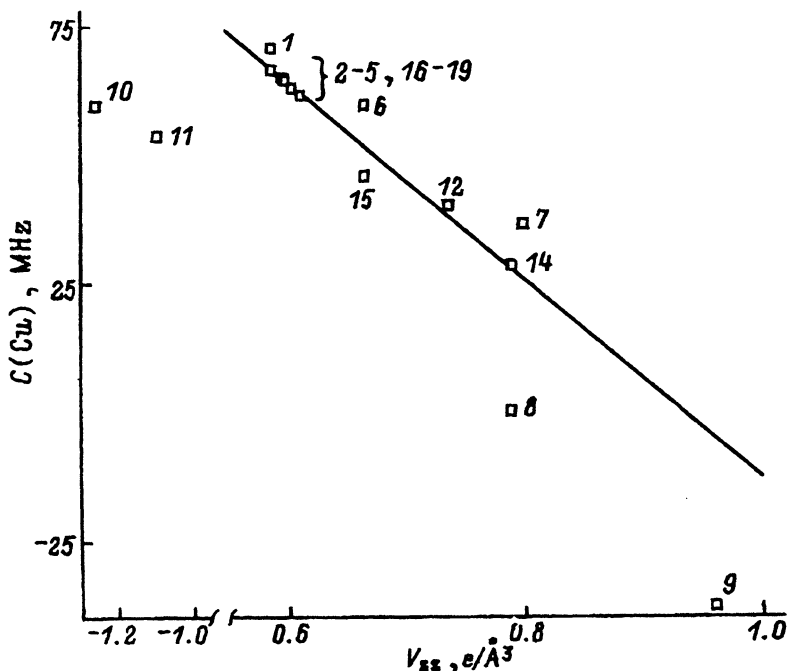


Рис. 8. Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ для медных узлов решеток.

Обозначения точек приведены в таблице. Линейная зависимость проведена по МНК для точек 1-5, 12-19.

Как видно из рис. 8, для большей части данных точки диаграммы $C(\text{Cu})-V_{zz}$ ложатся на прямую

$$C(\text{Cu}) = 179 - 191.4V_{zz}. \quad (8)$$

Так же как и на рис. 7, от прямой (8) на рис. 8 отклоняются точки для Cu_2O , для $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Причины таких отклонений уже обсуждались выше. Более существенно, что на диаграмме $C(\text{Cu})-V_{zz}$ обнаруживается еще одна причина отклонения от прямой (8) — неверное значение рассчитанного V_{zz} . Это позволяет выбирать из нескольких возможных такую модель распределения зарядов, которая удовлетворяет соотношению (8). При неверном выборе модели точка, представляющая данный узел меди, оказывается на прямой (7) на рис. 7, но вне прямой (8) на рис. 8. Из рис. 7, 8 видно, что именно такая ситуация имеет место для обоих узлов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Рис. 8 показывает, что расчетное значение V_{zz} несколько завышено как для $\text{Cu}(1)$, так и для $\text{Cu}(2)$. Это указывает на необходимость внесения изменений в модель распределения зарядов по узлам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, предложенную в [13].

В заключение отметим, что аналогичные корреляции наблюдали авторы [35] между величинами C для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах решеток металлоксидов меди $\{C(\text{Ni})\}$ и величинами V_{zz} и $C(\text{Zn})$ (рис. 9, 10). Очевидно, что наличие указанных корреляций свидетельствует о постоянстве валентного вклада в ГЭП на ядрах ^{61}Ni для зонда Ni^{2+} в различных оксидах.

Рис. 9. Диаграмма $C(Ni) - |V_{zz}|$ для медных узлов решеток [35].

1 — $YBa_2Cu_3O_7$, узлы Cu(2), 2 — $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, 3 — La_2CuO_4 , 4 — $YBa_2Cu_3O_6$, узлы Cu(2), 5 — CuO , 6 — $YBa_2Cu_3O_7$, узлы Cu(1), 7 — Cu_2O , 8 — $YBa_2Cu_3O_6$, узлы Cu(1), 9 — Nd_2CuO_4 , 10 — $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$.

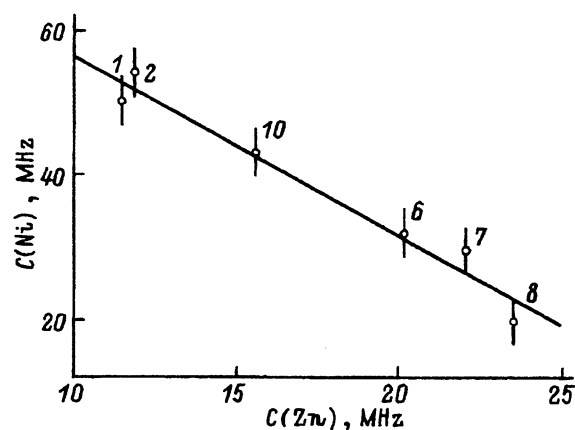
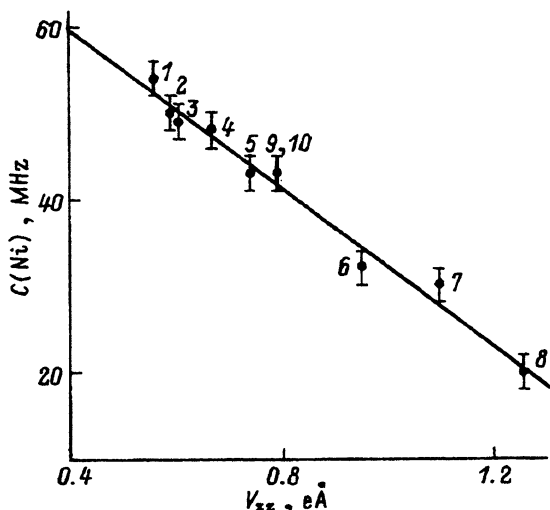


Рис. 10. Диаграмма $C(Ni) - C(Zn)$ для медных узлов решеток.

Обозначения точек те же, что и на рис. 9 [35].

Заключение

Рассмотрены данные по экспериментальным и расчетным параметрам ядерного квадрупольного взаимодействия для различных зондов в катионных и анионных узлах решеток металлоксидов меди (Cu_2O , CuO , $La_{2-x}(Sr,Ba)_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, $RBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$). Для соединений $RBa_2Cu_3O_7$ такие данные получены для всех узлов решеток, что позволило определить эффективные заряды атомов и пространственное распределение электронных дефектов (дырок) путем сопоставления экспериментальных и расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия. Отмечается, что для большинства металлоксидов меди имеющих экспериментальных данных недостаточно для такой идентификации: это объясняется отсутствием сведений о коэффициентах Штернхеймера, квадрупольных моментах ядер, зарядовых контрастностях решеток. В этой связи подчеркивается перспективность использования корреляционных соотношений между данными ЯМР, ЯКР и МС для определения зарядовых (валентных) состояний атомов меди и для оценки справедливости моделей распределения зарядов по узлам решеток, предлагаемых для сверхпроводящих металлоксидов меди.

Список литературы

- [1] Bednorz J.G., Muller K.A. *Z. Phys. B.* **64**, 189 (1986).
- [2] Winter N.W., Merzbacher C.I., Violet C.E. *Appl. Spectr. Rev.* **28**, 123 (1993).
- [3] Boolchang P., McDaniel D. *Hyperfine Interact. V.* **72**, 125 (1992).
- [4] Bartos A., Plank H., Forkel D., Jahn S., Markel J., Polewka R., Uhrmacher M., Winter S., Witthuhn W.J. *Less-Comm. Metals* **164/165**, 1121 (1990).
- [5] Cohen M.H., Reif F. *Sol. Stat. Phys.* **5**, 321 (1957).
- [6] Adrian F.J. *Phys. Rev.* **B38**, 2426 (1988).
- [7] Lyubutin I.S., Terziev V.G., Dmitrieva T.V., Gor'kov V.P. *Phys. Lett. A.* **137**, 141 (1989).
- [8] Garcia M.E., Bennemann K.H. *Phys. Rev.* **B40**, 8809 (1989).
- [9] Бабенко В.В., Бутько В.Г., Гусев А.А., Резник И.М. *Сверхпроводимость* **3**, 20 (1990).
- [10] Nasredinov F.S., Masterov V.F., Seregin N.P., Daribaeva G.T. *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 283 (1991).
- [11] Seregin N.P., Masterov V.F., Nasredinov F.S., Saidov Ch.S., Seregin P.P. *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 675 (1992).
- [12] Seregin N.P., Nasredinov F.S., Masterov V.F., Seregin P.P., Saidov Ch.S. *Solid State Commun.* **87**, 345 (1993).
- [13] Насрединов Ф.С., Мастеров В.Ф., Саидов Ч.С., Серегин П.П. *Сверхпроводимость* **6**, 998 (1993).
- [14] Shimizu T. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 772, 779 (1993).
- [15] Winter N.W., Violet C.E. *Physica C* **162/164**, 261 (1989).
- [16] Sahoo N., Markert S., Das T.P., Nagamine K. *Phys. Rev.* **B41**, 220 (1990).
- [17] Завидонов А.Ю., Еремин М.В., Бахарев О.Н., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. *Сверхпроводимость* **3**, 1597 (1990).
- [18] Sulaiman S.B., Sahoo N., Das T.P., Donzelli O. *Phys. Rev.* **B45**, 7383 (1992).
- [19] Saul A., Weissmann M. *Phys. Rev.* **B42**, 4196 (1990).
- [20] Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. *Phys. Rev.* **B42**, 2051 (1990).
- [21] Yu J., Freeman A.J., Podloucky R., Herzig P., Weinberger P. *Phys. Rev.* **B43**, 532 (1991).
- [22] Ambrosch-Draxl C., Blaha P., Schwarz K. *Phys. Rev.* **B44**, 5141 (1991).
- [23] Singh D.J., Schwarz K., Blaha P. *Phys. Rev.* **B46**, 5849 (1992).
- [24] Seregin P.P., Nasredinov F.S., Vasilev L.N. *Phys. Stat. Sol. (a)* **45**, 11 (1978).
- [25] Wells A.F. *Structural inorganic chemistry*. Oxford (1984), P. 1120.
- [26] Asbrink S., Norrby L.J. *Acta Cryst. B.* **26**, 8 (1970).
- [27] Forsyth J.B., Brown P.J., Wanklyn B.M., *J. Phys. C.: Solid State* **21**, 2917 (1988).
- [28] Kruger H., Meyer-Benkhouit U. *Z. Phys.* **132**, 171 (1952).
- [29] Kushida T., Benedek G.B., Bloembergen N., *Phys. Rev.* **140**, 1364 (1956).
- [30] Wijn H.W., Wildt J.L. *Phys. Rev.* **150**, 200 (1966).
- [31] Graham R.G., Riedt P.C., Wanklyn B.M. *J. Phys.: Cond. Matter.* **3**, 135 (1991).
- [32] Bersohn R. *J. Chem. Phys.* **29**, 326 (1958).
- [33] Tsuda T., Shimizu T., Yasuoka H., Kishio K., Kitazawa K. *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 2908 (1988).
- [34] Itoh Y., Imai T., Shimizu T., Tsudo T., Yasuoka H., Ueda Y. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 1143 (1990).
- [35] Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Мастеров В.Ф., Саидов Ч.С. *Сверхпроводимость* **7**, 460 (1994).
- [36] Watanabe I., Kumagai K.I., Nakamura Y., Kimura T., Nakamichi Y., Nakajima H. *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 3028 (1987).
- [37] Katano S., Fernandez-Baca J.A., Funahashi S., Mori N., Ueda Y., Koga K. *Physica C* **214**, 64 (1993).
- [38] Tarascon J.M., Greene L.H. *Science* **236**, 1373 (1987).
- [39] Braden M., Schweiss P., Heger G., Reichardt W., Fisk Z., Gamayunov K., Tanaka I., Kojima H. *Physica C* **223**, 396 (1994).
- [40] Nakamura Y., Kumagai K.-I. *Physica C* **161**, 265 (1989).

- [41] Yoshimura K., Imai Y., Shimizu T., Ueda Y., Kosuge K., Yasuoka H. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 3057 (1989).
- [42] Ohsugi S., Kitaoka Y., Ishida K., Asayama K. *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 2351 (1991).
- [43] Ishida K., Kitaoka Y., Zheng G.-Q., Asayama K. *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 3516 (1991); **63**, 700 (1994).
- [44] Nishihara H., Yasuoka H., Shimizu T., Tsudo T., Imai T., Sasaki S., Kanbe S., Kishio K., Kitazawa K., Fueki K. *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 4559 (1987).
- [45] Tan Z., Budnick J.I., Zhang Y.D., Chamberland B., *Physica C* **156**, 137 (1988).
- [46] Watanabe I., Kumagai K.-I., Nakamura Y., Nakajima H. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 1932 (1990).
- [47] Ohsugi S., Kitaoka Y., Yamanaka H., Ishida K., Asayama K. *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 1632, 2057 (1994).
- [48] Бабенко В.В., Бутько В.Г., Буш А.А., Дорышева В.Д., Резник И.М., Савоста М.М., Соловьев Е.Е. *ФТТ* **36**, 241 (1994).
- [49] Серегин П.П., Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П. *Сверхпроводимость* **7**, 467 (1994).
- [50] Mutter M., Wortmann G., Felner I., Nowik I. *Physica C* **208**, 428 (1993).
- [51] Wang Z.Z., Chien T.R., Ong N.P., Tarascon J.M., Wang E. *Phys. Rev.* **B43**, 3020 (1991).
- [52] Matsuda M., Yamada K., Kakurai K., Kadowaki H., Thurston T.R., Endoh Y., Hidaka Y., Birgeneau R.J., Kastner M.A., Gehring P.M., Moudden A.H., Shirane G. *Phys. Rev.* **B63**, 1632, 2057 (1994).
- [53] Sadowski W., Hagemann H., Francois M., Bill H., Peter M., Walker E., Yvon K. *Physica C* **170**, 103 (1990).
- [54] Kohori Y., Sugata T., Takenaka H., Kohara T., Yamada Y., Markert J.T., Maple M.B. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 3493 (1989).
- [55] Yoshimari Y., Yasuoka H., Shimizu T., Takagi H., Tokura Y., Uchida Sh.-I. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 36 (1990).
- [56] Kamagai K., Abe M., Tanaka S., Maeno Y., Fujita T. *J. Magn. Magn. Mater.* **90/91**, 675 (1990).
- [57] Zheng G.-Q., Kitaoka Y., Oda Y., Asayama K. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 1910 (1989).
- [58] Kambe S., Yasuoka H., Takagi H., Uchida S., Tokura Y. *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 400 (1991).
- [59] Akelamann P., Ahrens R., Czjzek G., Roth G., Schmidt H., Steinleitner C. *Phys. Rev.* **B46**, 3619 (1992).
- [60] Czjzek G., Roth G., Adelman P. *Phys. Rev.* **B48**, 407 (1993).
- [61] Мастеров В.Ф., Серегин П.П., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Приходько О.А., Саидов Ч.С. *ФТТ* **36**, 1615 (1994).
- [62] Vega A.J., Farneth W.E., McCarron E.M., Bordia R.K. *Phys. Rev.* **B39**, 2322 (1989).
- [63] LePage Y., Siegrist T., Sunshine S.A., Schneemeyer L.P., Murphy D.W., Zahurak S.M., Wazczak J.V., McKinnon W.R., Tarascon J.M., Hull J.M., Greene L.H. *Phys. Rev.* **B36**, 3617 (1987).
- [64] Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki L.J., Craktree G.W., Claus H., Kwok W.K. *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).
- [65] Francois M., Junod A., Yvon K., Hewat A.W., Capponi J.J., Strobel P., Marezio M., Fischer P. *Solid State Commun.* **66**, 1117 (1988).
- [66] Tarascon J.M., McKinnon W.R., Greene L.H., Hull G.W., Vogel E.M. *Phys. Rev.* **B36**, 226 (1987).
- [67] Burel P., Vettier C., Jurgens M., Henry J.Y., Rossat-Mignod J., Noel H. *Physica C* **153/155**, 1115 (1988).
- [68] Wortmann G., Kolodziejczyk A., Bergold M., Stadermann G., Simmons C.T., Kaindl G. *Hyperfine Interact.* **50**, 555 (1989).
- [69] Brinkmann D. *Physica C* **153/155**, 75 (1988).
- [70] Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P., Rice J.P., Bukowski E.D., Ginsberg D.M. *Phys. Rev.* **B39**, 2902 (1989).
- [71] Yasuoka H., Shimizu T., Ueda Y., Kosuge K. *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 2659 (1988); *Hyperfine Interact.* **46**, 167 (1989).
- [72] Brinkmann D. *Z. Naturforsch. A.* **45**, 393 (1990).

- [73] Reiseumier H., Stadermann G. et al. *J. Less-Comm. Met.* **164/165**, 1106 (1990).
- [74] Matsumura M., Nishiyama S., Iwamoto Y., Yamagata H. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 4081 (1993).
- [75] Fraytag J., Baenitz M., Gartner S., Reiseumier H., Muller V., Luder K. *Physica C* **209**, 59 (1993).
- [76] Itoh M., Karashima K., Kyogoku M., Aoki I. *Physica C* **160**, 177 (1989).
- [77] Takatsuka T., Kamagai K.-I., Nakajima H., Yamanaka A. *Physica C* **185/189**, 1071 (1991).
- [78] Hanzawa K., Komatsu F., Yosida K. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 3345 (1990).
- [79] Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C., Thompson J.D. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1865 (1989).
- [80] Егоров А.В., Краббес Г., Лютгемейер Г., Якубовский А.Ю. *Сверхпроводимость* **5**, 1231 (1992).
- [81] Shore J., Yang S., Haase J., Schwatz D., Oldfield E. *Phys. Rev.* **B46**, 595 (1992).
- [82] Malk S.K., Tomy C.V. *Solid State Commun.* **66**, 1097 (1988).
- [83] Felner I., Nowik I., Bauminger E.R. *Hyperfine Interact.* **61**, 1035 (1990).
- [84] de Dalmas R., Vulliet P. *Physica C* **153/155**, 1543 (1988).
- [85] Stadnik Z.M., Stroink G., Dunlap R.A. *Phys. Rev.* **B39**, 9108 (1989).
- [86] Jin M.Z., Liu X.W., Liu M.L., Jia Y.Q. *Phys. Lett. A* **148**, 217 (1990).
- [87] Hodges J.A., Imbert P., da Cunha J.B.M., Sandez J.P. **160**, 49 (1989).
- [88] Gubbens P.C.W., van Loef J.J., van der Kraan A.M., de Leeuw D.M. *J. Magn. Magn. Mater.* **76/77**, 615 (1988).
- [89] Hodges J.A., Imbert P., Jehanno G. *Solid State Commun.* **64**, 1209 (1987).
- [90] Hodges J.A., Bonville P., Vincent E. *Hyperfine Interact.* **61**, 1127 (1990).
- [91] Wortmann G.K., Felner I. *Solid State Commun.* **75**, 981 (1990).
- [92] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Саидов Ч.С., Шадрин Е.Б., Шербатюк О.К. *ФТТ* **34**, 3269 (1992).
- [93] Серегин П.П., Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Саидов Ч.С., Бабамуратов Х.К. *ФТТ* **36**, 769 (1994).
- [94] Kaldis E., Fischer P., Hewat A.W., Hewat E.A., Karpinski J., Rusiecki S. *Physica C* **159**, 668 (1989).
- [95] Cava R.J., Krajewski J.J., Peck W.F., Batlogg B., Rupp L.W., Fleming R.N., James A.C.W.P., Mars L.P. *Nature* **338**, 328 (1989).
- [96] Zimmermann H., Mali M., Brinkmann D., Karpinski J., Kaldis E., Rusiecki S. *Physica C* **159**, 681 (1989).
- [97] Stern R., Mali M., Mangelschots I., Roos J., Brinkmann D., Genoud J.-Y., Graf T., Muller J. *Phys. Rev.* **B50**, 426 (1994).
- [98] Zheng G.-Q., Kitaoka Y., Asayama K., Kodama Y., Yamada Y. *Physica C* **193**, 154 (1992).
- [99] Mangelschots I., Mali M., Roos J., Brinkmann D., Rusiecki S., Karpinski J., Kaldis E. *Physica C* **194**, 277 (1992).
- [100] Izumi Tomeno, Takato Machi, Keishi Tai, Naoki Kashizuki. *Phys. Rev.* **B94**, 15327 (1994).