

УДК 539.27

©1995

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ ИОНОВ МЕДИ В ИТТРИЙ-БАРИЕВЫХ КУПРАТАХ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ КУЛОНОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ СЛОЕВ (BaO)

С.Ш.Шильштейн, А.С.Иванов

Российский научный центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 15 марта 1995 г.)

На основе предположенной ранее модели кулоновского расщепления слоев (BaO) с использованием данных о величине этого расщепления в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (при разных y) и в $YBa_2Cu_4O_8$ определены заряды ионов Cu1 (цепочечная медь) и Cu2 (плоскостная медь), расположенных в решетке этих соединений рядом со слоями (BaO). Установлено, что в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ заряд ионов Cu1 изменяется в широких пределах, приближаясь к +2 при $y \rightarrow 0$. Заряд ионов Cu1 близок к +2 и в $YBa_2Cu_4O_8$. Это означает, что цепочки в обоих сверхпроводниках практически электронейтральны, а ионы меди с зарядом $> +2$ расположены только в плоскостях (CuO₂). Заряд ионов Cu2 в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при переходе от $y = 1$ к $\cong 0$ возрастает примерно на 0.3 заряда электрона, приближаясь к +2.5. Это же значение заряда характерно для ионов Cu2 в $YBa_2Cu_4O_8$. Величины зарядов Cu в названных купратах заметно отличаются от сумм валентностей связей определенных по тем же экспериментальным данным.

Для понимания физических и химических свойств сверхпроводящих купратов важно знать степень окисления ионов меди, которая может заметно изменяться в зависимости от состава и внешних условий. Обычно информация об эффективных зарядах ионов в кристаллах представляется в виде валентностей связей, рассчитанных из межионных расстояний. Но для кристаллов сложного состава такая процедура не всегда дает однозначные и убедительные результаты [1,2]. Поэтому представляет интерес поиск других альтернативных, возможностей определения эффективных зарядов ионов меди. Одна из них связана с использованием данных о расщеплении ионных слоев, например слоев (BaO) в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. С одной стороны, установлено, что это расщепление в значительной мере изменяется в зависимости от кислородной стехиометрии [3,4]. С другой стороны, в [5] показано, что расщепление слоев (MeO) имеет место при несимметричном электростатическом окружении этих слоев и обусловлено кулоновским взаимодействием с другими слоями в кристалле, при этом между величиной расщепления и зарядами соседних слоев в решетках с разными типами упаковки существует общее эмпирическое соотношение.

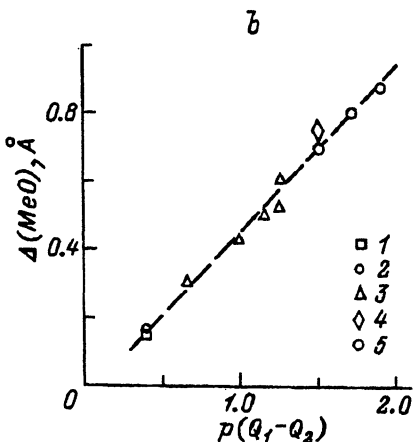
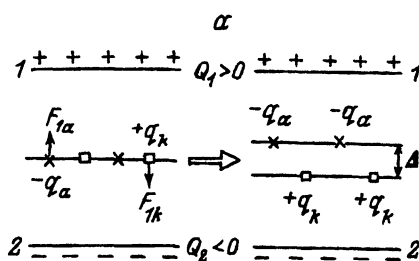


Рис. 1. Модель расщепления катион-анионного слоя на слои катионов и анионов в результате кулоновского взаимодействия с соседними заряженными слоями (а) и экспериментальные значения расщепления слоев типа (MeO) в кристаллах с разным типом упаковки (подробный список литературы дан в [3]) (b).

1 — (BiO) в купратах на основе Bi, 2 — (TiO) в купратах на основе Ti, 3 — (RO) (R — редкоземельный элемент или La) в кристаллах со структурами типа K_2NiF_4 и родственными ей, 4 — (SrO) в купратах на основе Bi, 5 — (BaO) в купратах на основе Ti и Hg.

В решетках сверхпроводящих купратов $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и $YBa_2Cu_4O_8$ слой (BaO) находится между слоями «плоскостной» меди (CuO_2) и «почечной» меди (CuO_{1-y}) или (CuO). Поэтому кулоновское расщепление слоя (BaO) связано с зарядами ионов меди. Цель данной работы — определить заряды ионов меди в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и $YBa_2Cu_4O_8$ на основе установленного эмпирического соотношения с использованием наиболее подробных экспериментальных данных о расщеплении слоя (BaO) [3,4,6,7].

Кулоновская модель [5] описывает расщепление катион-анионного слоя как результат электростатического воздействия соседних заряженных слоев (рис. 1,а). Величина расщепления Δ определяется зарядами соседних слоев Q_1 и Q_2 в пределах элементарной ячейки и зарядами ионов в расщепленном слое q_a и q_k

$$\Delta = C(pQ),$$

где $Q = Q_1 - Q_2$, $p = (1/q_k - 1/q_a)/2$ — «кулоновская податливость» этого слоя, а C — константа. Экспериментальные данные о расщеплении слоев типа (MeO) в решетках с разными типами упаковки подтверждают справедливость линейной зависимости Δ от зарядового фактора pQ (рис. 1,б). В действительности эмпирическая зависимость описывается соотношением

$$\Delta = -0.045 + 0.495(pQ), \quad (1)$$

если расщепление выражено в ангстремах. Как видно из рис. 1,б, первый член в (1) вносит вклад в величину Δ , так что практически при всех значениях (pQ) она остается положительной.

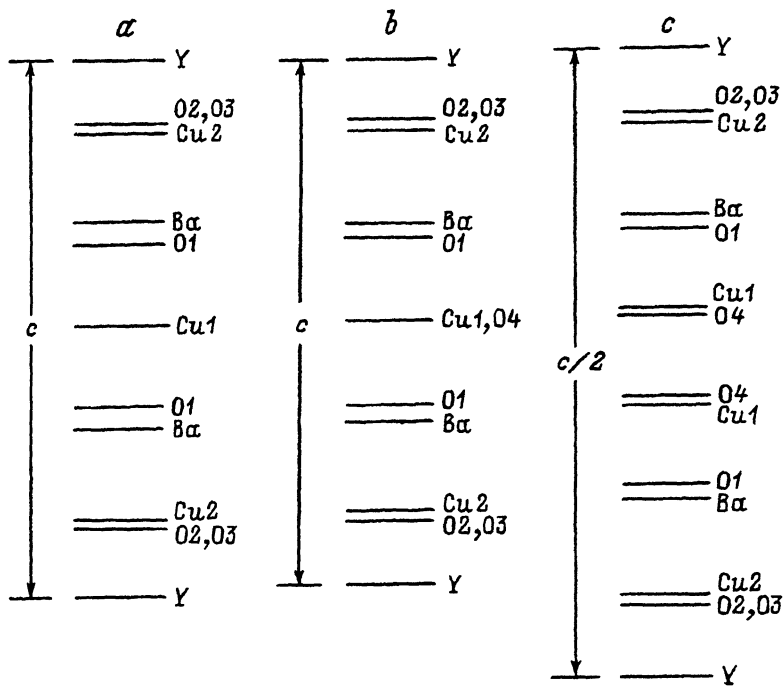


Рис. 2. Последовательность расположения слоев в решетках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (a), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (b) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (c).

Рассмотрим кулоновское расщепление слоев в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, где знаки зарядов по обе стороны от слоя (BaO) не вызывают сомнений (рис. 2). Действительно, заряд меди в цепочках $q(\text{Cu}1) > 0$. С другой стороны находится слой (CuO_2), и, поскольку для ионов меди возможны состояния окисления от +1 до +3, общий заряд $Q_2 < 0$. В соответствии с этим ионы O^{-2} смещены в сторону положительно заряженного слоя цепочечной меди, а ионы Ba^{+2} — в сторону отрицательно заряженного слоя (CuO_2). Этому соответствует знак $\Delta > 0$, а величина расщепления — расстояние между атомами Ba и O в направлении оси c — составляет около 0.5 \AA [3,4].

В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ рядом со слоем (BaO) находятся тот же слой (CuO_2) и (CuO) (рис. 2,b). Расщепление слоя (BaO) по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ уменьшается до 0.3 \AA (см. таблицу). При постоянных зарядах ионов Ba и O величина p в (1) не зависит от кислородной стехиометрии, или от y , т.е. это уменьшение обусловлено изменением Q . Если бы заряд ионов меди в плоскостях не менялся с y , а заряд слоя (CuO_{1-y}) также оставался неизменным, т.е. заряд меди увеличивался бы пропорционально y , то величина Q при всех y была бы постоянной. Сам факт зависимости Q от y указывает на передачу заряда из слоя (CuO_{1-y}) с слой (CuO_2) [4].

Расчет зарядов ионов меди обоих типов основан на использовании соотношения (1) совместно с условием электронейтральности решетки. Заряды всех ионов, кроме меди, считаем постоянными: $q(\text{Y}) = +3$,

Величины кулоновского расщепления слоев (BaO) Δ , разности зарядов соседних слоев (CuO_{1-y}) и (CuO_2) Q , рассчитанных в рамках кулоновской модели зарядов ионов меди в плоскостях $q(\text{Cu}_2)$ и в цепочках $q(\text{Cu}_1)$, рассчитанных по длинам связей сумм валентностей связей для ионов меди в плоскостях $V(\text{Cu}_2)$ и в цепочках $V(\text{Cu}_1)$ [4]

y	$\Delta(\text{BaO}), \text{ \AA}$	Q	$q(\text{Cu}_2)$	$q(\text{Cu}_1)$	$V(\text{Cu}_2)$	$V(\text{Cu}_1)$
0.01*	0.296	1.378	2.541	1.897		
0.05	0.316	1.459	2.514	1.873	2.209	2.378
0.07	0.296	1.378	2.541	1.779		
0.16	0.323	1.487	2.504	1.672	2.212	2.158
0.19	0.337	1.554	2.485	1.649	2.203	2.166
0.22	0.347	1.584	2.472	1.616	2.197	2.149
0.27	0.349	1.593	2.469	1.522	2.196	2.057
0.36	0.361	1.641	2.453	1.374	2.187	1.942
0.40	0.374	1.694	2.435	1.329		
0.42	0.379	1.714	2.429	1.303	2.179	1.923
0.45	0.392	1.766	2.411	1.278		
0.52	0.404	1.815	2.395	1.170		
0.55	0.395	1.778	2.407	1.086	2.181	1.799
0.55	0.420	1.880	2.373	1.153		
0.59	0.426	1.904	2.365	1.089		
0.62	0.446	1.985	2.338	1.083		
0.65	0.491	2.167	2.278	1.144	2.127	1.774
0.66	0.471	2.086	2.305	1.070		
0.72	0.481	2.126	2.291	0.977		
0.91	0.499	2.199	2.267	0.646		
1.00	0.512	2.251	2.250	0.501	2.134	1.308

* Данные для этого купрата получены А.А.Лошмановым (Институт кристаллографии РАН).

$q(\text{Ba}) = +2$, $q(\text{O}) = -2$ (здесь и далее заряды выражаются в единицах $|e|$, где e — заряд электрона). Тогда условие электронейтральности описывается соотношением

$$q(\text{Cu}_1) + 2q(\text{Cu}_2) = 7 - 2y. \quad (2)$$

По величине расщепления слоя (BaO) на основе соотношения (1) находим для каждого состава значение Q . Заряд слоя цепочечной меди равен $Q_1 = q(\text{Cu}_1) - 2(1 - y)$, а заряд слоя (CuO_2) составляет $Q_2 = q(\text{Cu}_2) - 4$. Отсюда следует, что

$$Q = Q_1 - Q_2 = q(\text{Cu}_1) + 2y - q(\text{Cu}_2) + 2. \quad (3)$$

Решая совместно уравнения (2) и (3), получаем

$$q(\text{Cu}_2) = 3 - Q/3, \quad (4)$$

$$q(\text{Cu}_1) = 2Q/3 + 1 - 2y. \quad (5)$$

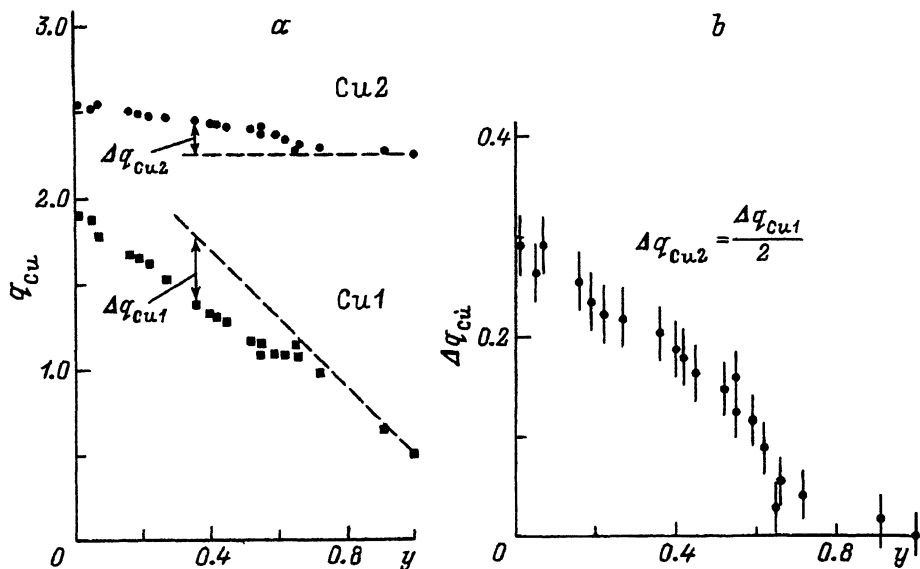


Рис. 3. Заряды меди в цепочках и плоскостях ($YBa_2Cu_3O_{7-y}$), вычисленные на основе модели кулоновского расщепления слоев (BaO) под действием соседних слоев (CuO_{1-y} и CuO_2) (а), и вычисленная на основе этой же модели величина заряда, переданного от $Cu1$ и $Cu2$ (в расчете на один атом $Cu2$), по сравнению с составом $YBa_2Cu_3O_6$ (б).

В рамках сделанных предположений заряды ионов меди определяются точным составом соединения и величиной кулоновского расщепления слоев (BaO).

Расчитанный по формуле (4) заряд ионов меди в цепочках изменяется с составом в широких пределах (см. таблицу и рис. 3,а). Однако изменение $q(Cu1)$ при уменьшении y связано в основном с компенсацией увеличения количества атомов кислорода в цепочках. Штриховая прямая, проведенная через точки, соответствующие значениям $q(Cu1)$ при $y \gtrsim 0.75$, с наклоном, равным $d(q(Cu1))/dy = q(0) = -2$, определяет условие неизменности заряда слоя (CuO_{1-y}) на уровне $Q_1 = +0.5$, который задается значением $q(Cu1)$ при $y = 1$, т.е. в отсутствие кислорода в этом слое (рис. 3,а). Возрастание $q(Cu1)$ по этой прямой соответствовало бы сохранению суммарного заряда в пределах слоев цепочечной меди и отсутствию межслоевой передачи заряда. Однако это имеет место только при $y \gtrsim 0.75$. При меньших значениях y точки на графике $q(Cu1)(y)$ лежат значительно ниже этой прямой, что соответствует уменьшению положительного заряда слоев цепочечной меди. Это уменьшение и характеризует величину положительного заряда, переданного в слои плоскостной меди. При $y \rightarrow 0$ заряд цепочечной меди приближается к $+2$. Следовательно, в $YBa_2Cu_3O_7$ цепочечный слой становится практически электронейтральным.

Ошибка в величине $q(Cu1)$ определяется неточностью Q и y . Ошибка в Q задается погрешностью величины расщепления Δ (судя по разбросу данных [3,4], она не меньше 2-3%), так что ошибка в Q составляет $\pm(0.03-0.05)$. Вклад неопределенности в составе меньше, и общую ошибку в $q(Cu1)$ можно оценить как 0.05 при малых y и как 0.07 при больших y . Исходя из этого можно утверждать, что при малых y заряд цепочечной меди не превышает значения $+2$.

Заряд плоскостной меди при $y = 1$ близок к $+2.25$, в области $y \geq 0.75$ он остается примерно постоянным (горизонтальная штриховая линия на рис. 3,а), затем возрастает, и при $y \rightarrow 0$ заряд $q(\text{Cu}2)$ близок к $+2.5$ (рис. 3,а). Неточность в определении $q(\text{Cu}2)$ зависит от ошибки в Q и не превышает $\pm(0.02-0.03)$. С учетом этого можно утверждать, что при всех составах в слоях плоскостной меди имеются ионы с зарядом $> +2$.

Зависимость от состава величины заряда, переданного от цепочечной к плоскостной меди, определенного по отношению к составу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в расчете на ион $\text{Cu}2$, показана на рис. 3,б. Изменение этой величины при $y > (0.70-0.75)$ практически не выходит за пределы ошибки. Наиболее резкое возрастание переданного заряда имеет место в области составов $0.5 < y < 0.7$, где в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ появляются сверхпроводящие свойства. Величина переданного заряда не превышает $\cong 0.3$ заряда электрона (в расчете на ион $\text{Cu}2$).

Заряды, определенные на основе кулоновской модели, качественно изменяются с составом так же, как и суммы валентностей связей ионов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [14], определенные из тех же дифракционных данных (см. таблицу). Но количественное различие имеется: заряды $q(\text{Cu}2)$ выше суммы валентностей связей $V(\text{Cu}2)$, а заряды $q(\text{Cu}1)$ меньше, чем $V(\text{Cu}1)$. Из модели кулоновского расщепления следует, что ионы меди с зарядом $> +2$ присутствуют только в плоскостях, в то время как из модели валентности связей следует, что эти ионы присутствуют и в плоскостях, и в цепочках [1,4]. Отметим, что в рамках модели кулоновского расщепления при изменениях зарядов ионов Y, Ba и O (на $\cong 10-15\%$) качественный вывод о присутствии ионов меди с зарядом $> +2$ только в плоскостях остается справедливым.

В решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ по обе стороны слоя (BaO) расположены слои (CuO) и (CuO₂) (рис. 2,а). Для этого купрата при $q(\text{Y}) = +3$, $q(\text{Ba}) = +2$, $q(\text{O}) = -2$ система уравнений, определяющих заряды $q(\text{Cu}1)$ и $q(\text{Cu}2)$, имеет вид

$$q(\text{Cu}1) + q(\text{Cu}2) = 4.5, \quad (6)$$

$$q(\text{Cu}1) - q(\text{Cu}2) = Q - 2. \quad (7)$$

По нейтрон-дифракционным данным [6,7], величина расщепления слоя (BaO) составляет $\Delta = 0.285 \text{ \AA}$, так что из соотношения (1) получаем $Q = 1.33$. Решая систему (6), (7), находим $q(\text{Cu}1) = 1.92$, $q(\text{Cu}2) = 2.58$. Эти величины близки к зарядам ионов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Следовательно, как и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, слои цепочечной меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ близки к электронейтральным, и ионы меди с зарядом $> +2$ располагаются только в слоях (CuO₂).

Близость зарядов плоскостной меди в этих ВТСII указывает на то, что возрастание $q(\text{Cu}2)$ до $\cong +2.5$ (и, возможно, до более высоких значений) способствует достижению высокой критической температуры сверхпроводимости в этих родственных купратах.

Слои (CuO₂) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ также расщеплены («гофрированы»), и направление смещений соответствует модели кулоновского взаимодействия с ближайшими слоями: ионы O^{-2} приближаются к слою (Y^{+3}), а ионы Cu^{+2} — к слою (BaO). Однако количественное

описание связи расщепления (CuO_2) с зарядами ионов в соседних слоях затруднено тем обстоятельством, что на баланс кулоновских сил для слоя (CuO_2) должно в значительной степени влиять расщепление слоя (BaO) [5].

Для слоев (CuO) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ также заметна «гофрировка»: ионы меди смещены в сторону слоя ионов кислорода, возникающего в результате расщепления слоя (BaO), а ионы кислорода — в противоположном направлении (рис. 2, c). Следовательно, расщепление слоев (CuO) обусловлено расщеплением слоев (BaO), т.е. является вторичным эффектом. В соответствии с этим «гофрировка» слоев (CuO) выражена слабее, чем «гофрировка» слоев (CuO_2).

Небольшое расщепление слоев (CuO_2) и (CuO) может влиять на расщепление слоев (BaO) и тем самым на величину рассчитанных зарядов ионов меди. Однако, поскольку все эти расщепления малы по сравнению с межслоевыми расстояниями (BaO)–(CuO) и (BaO)–(CuO_2), их влияние не является определяющим и в данной работе не учитывалось. Такой учет требует самосогласованного рассмотрения, что приведет к уточнению модели.

В заключение отметим, что суммы валентностей связей для двух типов ионов меди в иттрий-бариевых купратах, так же как и определенные выше заряды ионов, различаются тем, что валентность Cu1 изменяется с кислородной стехиометрией намного сильнее (более чем в два раза), чем валентность ионов Cu2 (примерно на 10%). Это и обеспечивает устойчивость кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в широкой области концентраций кислорода. Способность ионов Cu1 к столь сильным изменениям степени окисления в гораздо большей мере проявляется в обеспечении этой стабильности, чем в процессе передачи сравнительно небольшого заряда ионам Cu2 (этот аспект привлекает большое внимание ввиду его определяющей роли в формировании сверхпроводящих свойств). Данные об эффективных зарядах ионов меди в иттрий-бариевых купратах (рис. 3, a) не только подтверждают большее изменение степени окисления ионов Cu1 , но и указывают на другое их качественное отличие от ионов Cu2 . В самом деле, ионы Cu1 имеют заряд не больше +2, в то время как заряд ионов Cu2 всегда больше +2. В этом отражается существенная неэквивалентность двух типов позиций меди в решетках этих купратов, связанная, по-видимому, с различной координацией этих ионов (квадратной у Cu1 , пирамидальной у Cu2).

Из вышеизложенного видно, что по величине кулоновского расщепления слоя (BaO) действительно удастся непосредственно определить заряды ионов меди в иттрий-бариевых купратах. Отличие определенных таким образом зарядов от валентностей связей может быть обусловлено тем, что валентности, хотя и связаны с зарядами ионов, но не тождественны им (см., например, обсуждение этого вопроса в [2]). Если в слоистом кристалле имеются элементы с чисто ионной связью (типа слоев (BaO)), то использование величины их расщепления при интерпретации структурных данных может быть полезным дополнением к общепринятому рассмотрению длин связей.

Авторы благодарят В.А.Соменкова за полезные дискуссии, А.А.Лошманова за предоставление неопубликованных данных о структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП в рамках проекта № 93192.

Список литературы

- [1] Brown I.D. *J. Sol. St. Chem.* **82**, 122 (1989).
- [2] Jansen L., Block R. *Physica C***181**, 149 (1991).
- [3] Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki K.J., Crabtree G.W., Claus H., Kwok W.K. *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).
- [4] Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Battlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Kraewski I.J., Peck W.F., Rupp L.W. *Physica C***165**, 419 (1990).
- [5] Шильштейн С.Ш., Иванов А.С., Соменков В.А. *СФХТ* **4**, 903 (1994); *Physica C*. In press.
- [6] Yamada Y., Jorgensen J.D., Shiyou Pei, Lightfoot P., Kodama Y., Matsumoto T., Izumi F. *Physica C***173**, 185 (1991).
- [7] Kaldis E., Fischer P., Hewat A.W., Hewat E.A., Karpinski J., Resiecki S. *Physica C***159**, 668 (1989).