

©1995

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ В РЕШЕТКАХ ВТСП МЕТОДОМ СОПОСТАВЛЕНИЯ ДАННЫХ ЯКР/ЯМР ^{63}Cu И ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$

*В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, Н.П.Серегин,
П.П.Серегин, С.М.Иркаев*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 24 апреля 1995 г.)

Для медных узлов в металлоксидах двухвалентной меди установлена линейная зависимость между постоянными квадрупольного взаимодействия $S(\text{Cu})$, измеренными методами ЯКР/ЯМР на ^{63}Cu и $S(\text{Zn})$, измеренными с помощью эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$. Отклонение от этой зависимости для конкретного соединения может служить указанием либо на существенное отличие зарядового состояния меди от +2, либо на различную ориентацию z -осей тензоров суммарного и кристаллического градиента электрического поля (ГЭП) на ^{63}Cu . Аналогичное отклонение от линейной зависимости между $S(\text{Cu})$ и главной компонентой рассчитанного тензора кристаллического ГЭП в узлах меди позволяет обнаружить отличие принятой модели от действительного распределения зарядов по узлам решеток ВТСП.

Одна из основных проблем физики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) — определение пространственного распределения электронных дефектов в решетках металлоксидов меди. Эффективным методом решения этой проблемы может служить сравнение экспериментально определенных и рассчитанных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) для конкретных узлов решетки. Иными словами, если имеются надежно определенные экспериментальные значения параметров тензора ГЭП на данном узле решетки, то, вычислив эти параметры для различных вариантов распределения электронной плотности, путем сопоставления экспериментальных и расчетных величин можно определить зарядовые состояния атомов в решетке ВТСП. Наибольший интерес в таких исследованиях представляют узлы кислорода и меди, поскольку именно эти атомы входят в состав всех ВТСП и считается установленным, что сверхпроводимость осуществляется по плоскостям Cu-O_2 . По причине же экспериментальной доступности большее распространение получили исследования для узлов меди.

Из методов определения ГЭП в узлах меди особо следует выделить ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ^{63}Cu [1-8], а также эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию (ЭМС) на $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$ [9-13]. Результаты измерений представляются в виде параметров тензора энергии квадрупольного взаимодействия: постоянной квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$ и параметра асимметрии $N = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$. Здесь Q — квадрупольный момент ядра-зонда (для ^{63}Cu $Q = -0.211 \text{ barn}$ и для ^{67}Zn $Q = 0.17 \text{ barn}$), U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} — компоненты диагонализированного тензора ГЭП на ядре-зонде, причем $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$ и $|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$, а x, y, z — главные оси тензора ГЭП.

Для $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ГЭП на ядре-зонде создается ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП) и несферической валентной оболочкой атома-зонда (валентный ГЭП), причем, когда ориентация главных осей всех тензоров совпадает, имеем

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

где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП для $^{63}\text{Cu}^{2+}$; γ , R — коэффициенты Штернхеймера для иона Cu^{2+} .

Расчет тензора кристаллического ГЭП может быть проведен в рамках апробированной модели точечных зарядов, для этих расчетов необходимо лишь знание параметров элементарной ячейки соответствующего кристалла, а эти данные для большинства ВТСП опубликованы [14-21]. Определяемые заряды ионов в узлах решетки могут выступать при этом как подгоночные параметры. Расчет тензоров валентного и суммарного ГЭП проводится методами квантовой механики. Надежность таких расчетов вызывает сомнения из-за внесения большого числа дополнительных подгоночных параметров. Именно поэтому при сопоставлении измеренных (ЯКР/ЯМР ^{63}Cu) и расчетных (квантово-механические методы) параметров тензора ГЭП не достигается количественного согласования [22-25].

Ситуация упрощается, если для экспериментального определения параметра тензора ГЭП в узлах меди используется ЭМС $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$, поскольку для зонда $^{67}\text{Zn}^+$ отсутствует вклад в ГЭП от несферических валентных электронов; как следствие имеем

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

где U_{zz} , V_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного и кристаллического ГЭП для $^{67}\text{Zn}^{2+}$, γ — коэффициент Штернхеймера иона Zn^{2+} .

Однако даже для случая ЭМС $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$ число экспериментально измеряемых параметров уступает числу определяемых зарядов, и требуется введение дополнительных подгоночных параметров [26]. В этом аспекте является актуальным нахождение общих зависимостей между данными ЯКР/ЯМР ^{63}Cu и ЭМС $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$, позволяющих качественно судить о зарядовом состоянии атомов в решетках ВТСП. В настоящей работе такие зависимости установлены между постоянными квадрупольного взаимодействия на ядрах $^{63}\text{Cu}\{C(\text{Cu})\}$ и $^{67}\text{Zn}\{C(\text{Zn})\}$, а также на основе обсуждения моделей распределения зарядовых состояний атомов в решетках металлоксидов меди, предложенных в [9-13], идентифицированы эти распределения.

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

В таблице сведены экспериментальные данные о величинах $C(\text{Cu})$ и $C(\text{Zn})$ для металлоксидов меди, которые были определены как методами ЯКР/ЯМР ^{63}Cu [2-8], так и методом ЭМС $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$ [9-13]. Поскольку методы ЯКР/ЯМР позволяют определить величину $C(\text{Cu})$ с точностью до знака, то на рис. 1 приведена диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$. Видно, что точки, отвечающие соединениям (1-7) (см. таблицу), ложатся на прямую, причем

$$C(\text{Cu}) = 197 - 11.3C(\text{Zn}). \quad (3)$$

все величины даны в МГц.

Из соотношений (1) (оно справедливо для $^{63}\text{Cu}^{2+}$) и (2) (оно справедливо для $^{67}\text{Zn}^{2+}$) следует, что линейная зависимость (3) является следствием одинаковой величины валентной составляющей в ГЭП для Cu^{2+} в металлооксидах меди, описываемых формулами (1-7) (см. таблицу). При этом уменьшение $|C(\text{Cu})|$ при увеличении $|C(\text{Zn})|$ от 0 до 17 МГц свидетельствует о противоположных знаках валентного и кристаллического вкладов в (1) и о соотношении $|(1-R)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$ для Cu^{2+} в соединениях (1-7). Поскольку измеренные значения $C(\text{Zn})$ для соединений (1-7) положительны, то с учетом $Q < 0$ для ^{63}Cu величина $eQ(1-R)W_{zz}$ для Cu^{2+} оказывается положительной и равной 197(8) МГц. Это означает также то, что для соединений (1-7) $C(\text{Cu}) > 0$.

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

Номер	Соединение	Узел	$ C(\text{Cu}) $, МГц	$C(\text{Zn})$, МГц	V_{zz} , $\text{e}/\text{Å}^3$
1	$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	Cu	70.8 [2]	11.4 [9]	0.588 [14]
2	$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	66.2 [8]	11.55 [13]	0.588 [19]
3	$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	64.6 [8]	11.70 [13]	0.598 [19]
4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	63.0 [7]	11.8 [11]	0.603 [19]
5	$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	61.8 [8]	11.90 [13]	0.610 [19]
6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Cu(2)	59.44 [7]	12.3 [12]	0.666 [21]
7	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Cu(1)	36.0 [7]	14.3 [12]	0.800 [21]
8	$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	Cu	0.0 [3]	15.5 [10]	0.788 [16]
9	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(1)	38.4 [5]	20.1 [11]	0.963 [19]
10	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Cu(1)	60.2 [6]	-23.5 [11]	-1.253 [20]
11	Cu_2O	Cu	53.6 [4]	-22.0 [11]	-1.092 [17]
12	CuO	Cu	39.9 [1]		0.738 [18]
13	La_2CuO_4	Cu	63.8 [1]		0.604 [14]
14	Nd_2CuO_4	Cu	28.2 [3]		0.791 [15]
15	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Cu(2)	45.7 [6]		0.667 [20]
16	$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	65.2 [8]		0.597 [19]
17	$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	64.8 [8]		0.595 [19]
18	$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	63.0 [8]		0.604 [19]
19	$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Cu(2)	62.8 [8]		0.607 [19]

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

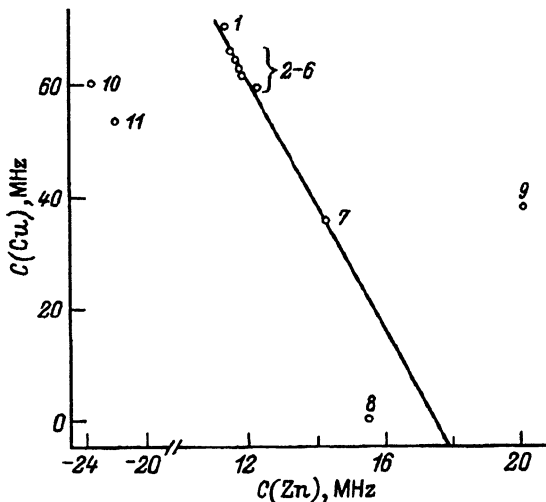


Рис. 1. Диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ для узлов меди.

Обозначения точек приведены в таблице. Линейная зависимость проведена по МНК для точек 1-7.

Вне прямой (3) находятся точки для Cu_2O , $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и для узлов $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Есть 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 [10]; 2) различная ориентация главных осей тензоров суммарного и кристаллического ГЭП (для центров $^{63}\text{Cu}(1)^{2+}$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $U_{zz} = U_{bb}$ [5] и $V_{zz} = V_{aa}$ [12]).

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 (3). Таким образом, диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ служит для отбора таких центров меди, не пользуясь при этом никакими моделями. Диаграмма позволяет также устанавливать знак $C(\text{Cu})$, но только для центров меди, данные для которых лежат на прямой (3). 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 $3d^9$ -оболочке меди [10] валентный вклад в $C(\text{Cu})$ становится меньше на величину 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 (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. 2) данные ЯКР/ЯМР ^{63}Cu взяты из [1-8] (см. таблицу), а расчет V_{zz} в узлах меди проведен нами в рамках модели точечных зарядов с использованием структурных данных [14-21].

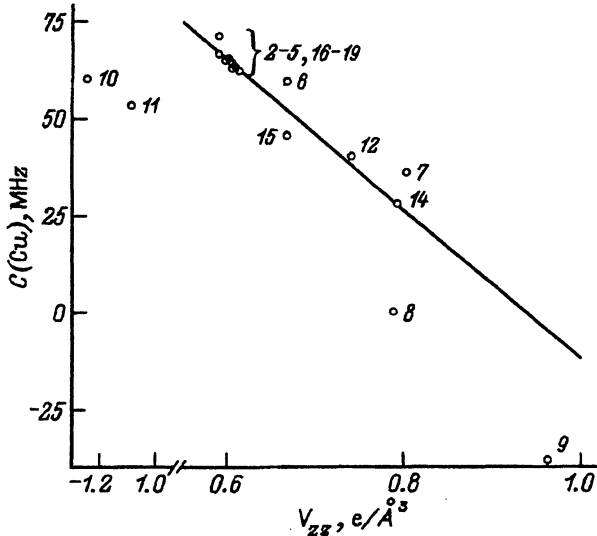


Рис. 2. Диаграмма $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ для медных узлов решеток.

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

При расчетах V_{zz} принципиальное значение имеет выбор модели зарядового распределения по узлам решетки. Для несверхпроводящих оксидов мы считали заряды соответствующих атомов равными их традиционной валентности ($\text{Cu}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$, $\text{Y}^{3+}\text{Ba}_2^+\text{Cu}(1)+\text{Cu}(2)_2^{2+}\text{O}_6^{2-}$, $\text{La}_2^+\text{Co}^{2+}\text{O}_4^{2-}$, $\text{Nd}_2^+\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$). Для сверхпроводящих оксидов выбор моделей основывался на наших предыдущих исследованиях [9,10,12,13]: $\text{La}_{1.85}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Cu}^{2+}\text{O}(1)_2^{2-}\text{O}(2)_2^{1.925-}$ (здесь O(1), O(2) — атомы кислорода, находящиеся в плоскостях La(Sr)-O и Cu-O₂ соответственно), $\text{Nd}_{1.85}^{3+}\text{Ce}_{0.15}^{4+}\text{Cu}^{1.85+}\text{O}(1)_2^{2-}\text{O}(2)_2^{2-}$ (здесь O(1), O(2) — атомы кислорода из слоя между слоями Nd(Ce) и из слоя Cu-O₂ соответственно), $\text{RE}^{3+}\text{Ba}_2^{1.98+}\text{Cu}(1)^{2.04+}\text{Cu}(2)_2^{2.1+}\text{O}(1)_2^{2.06-}\text{O}(2)_2^{1.99-}\text{O}(3)_2^{1.88-}\text{O}(4)^{1.32-}$ (здесь RE — редкоземельный металл или иттрий, Cu(1) и Cu(2) — печочная и плоскостная медь соответственно, O(1), O(2), O(3) и O(4) — мостиковый, плоскостной, плоскостной и печочный кислород соответственно), $\text{Y}^{3+}\text{Ba}_2^+\text{Cu}(1)_2^{2+}\text{Cu}(2)_2^{2+}\text{O}(1)_2^{2.03-}\text{O}(2)_2^{2.04-}\text{O}(3)_2^{1.99-}\text{O}(4)_2^{1.45-}$ (обозначения атомов те же).

Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ аналогична диаграмме $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$, поскольку $C(\text{Zn})$, согласно (2), пропорционально V_{zz} , однако содержит большее число точек, так как величины $C(\text{Zn})$ измерены для ограниченного числа оксидов. Знак $C(\text{Cu})$ мы определяли из диаграммы $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$, как это описано выше, а в тех случаях, когда это невозможно, — из сопоставления ориентации главных осей тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП [9-13].

Как видно из рис. 2, для большей части данных точки диаграммы $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ ложатся на прямую

$$C(\text{Cu}) = 179 - 191.4V_{zz}. \quad (4)$$

Так же как и на рис. 1, от прямой (4) на рис. 2 отклоняются точки для Cu_2O , для $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 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 (4) — неверное значение рассчитанного V_{zz} . Это позволяет выбирать из нескольких возможных такую модель распределения зарядов, которая удовлетворяет соотношению (4). При неверном выборе модели точка, представляющая данный узел меди, оказывается на прямой (3) на рис. 1, но вне прямой (4) на рис. 2. Из рис. 1, 2 видно, что именно такая ситуация имеет место для обоих узлов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Рис. 2 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, предложенную в [12].

Соотношение (4) позволяет определить коэффициент Штернхеймера для иона Cu^{2+} ($\gamma = -25(2)$). Последнюю величину можно сравнить с результатами теоретического расчета $\gamma = -25$ [27] и -7.59 [28].

Итак, для большинства металлоксидов двухвалентной меди имеет место линейная зависимость между $C(\text{Cu})$ (данные ЯКР/ЯМР ^{63}Cu) и $C(\text{Zn})$ (данные ЭМС $^{67}\text{Cu}/^{67}\text{Zn}$), что говорит о близости электронной структуры меди (Cu^{2+} , $3d^9$) в этих решетках. Естественным исключением из этой зависимости оказываются данные для меди в Cu_2O и для меди в узлах $\text{Cu}(1)$ решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (из-за одновалентности меди (Cu^+ , $3d^{10}$) в этих решетках), а также данные для $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (из-за различной ориентации главных осей тензоров суммарного и кристаллического ГЭП). Аналогичная линейная зависимость имеет место между $C(\text{Cu})$ (данные ЯКР/ЯМР ^{63}Cu) и V_{zz} (растет в приближении модели точечных зарядов) для значительно большего числа металлоксидов меди с уже отмеченными выше исключениями. Последняя зависимость позволяет оценить справедливость моделей распределения зарядов по узлам решеток, предлагаемых для сверхпроводящих керамик.

Список литературы

- [1] Tsuda T., Shimizu T., Yasuoka H., Kishio K., Kitazawa K. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 2908 (1988).
- [2] Ohsugi S., Kitaoka Y., Ishida K., Asayama K. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 2351 (1991).
- [3] Kumagni K., Abe M., Tanaka S., Maeno Y., Fujita T.J. Magn. Mater. **90/91**, 675 (1990).
- [4] Wijn H.W., de Wildt J.L. Phys. Rev. **150**, 200 (1966).
- [5] Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P., Rice J.P., Bukowski E.D., Ginsberg D.M. Phys. Rev. **B39**, 2902 (1988).
- [6] Yasuoka H., Shimizu T., Imai T., Sasaki S., Ueda Y., Kasuge K. Hyperfine Interact. **46**, 167 (1989).
- [7] Zimmermann H., Mali M., Brinkmann D., Karpinski J., Kaldis E., Rusiecki S. Physica **C159**, 681 (1989).
- [8] Takatsuka T., Kumagai K.I., Nakajima H., Yamanaka A. Physica **C185/189**, 1071 (1991).
- [9] Seregin N.P., Masterov V.F., Nasredinov F.S., Saidov Ch.S., Seregin P.P. Supercond. Sci. Technol. **5**, 675 (1992).
- [10] Seregin N.P., Masterov V.F., Nasredinov F.S., Seregin P.P., Saidov Ch.S., Solid State Commun. **87**, 345 (1993).

- [11] Насрединов Ф.С., Мастеров В.Ф., Серегин Н.П., Серегин П.П. ЖЭТФ **99**, 1027 (1991).
- [12] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Саидов Ч.С. СФХТ **6**, 998 (1993).
- [13] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Саидов Ч.С., Шадрин Е.Б., Шербатюк О.К. ФТТ **34**, 10, 3269 (1992).
- [14] Tarascon J.M., Greene L.H., McKinnon W.R., Hull G.W., Gebally T.H. Science **235**, 1373 (1987).
- [15] Matsuda M., Yamada K., Kakurai K., Kadowaki H., Thurston T.R., Endon Y., Hidaoka Y. Phys. Rev. **B42**, 10098 (1990).
- [16] Sadowski W., Hagemann H., Francois M., Bill H. M. Peter, E. Walker, K. Yvon. Physica **C170**, 103 (1990).
- [17] Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry, 5th ed. Clarendon, Oxford (1984). P. 1120.
- [18] Asbrink S., Narrby L.J. Acta Cryst. **B26**, 8 (1970).
- [19] Tarascon J.M., McKinnon W.R., Greene L.H., Hull G.M., Vogel E.M. Phys. Rev. **B36**, 226 (1987); LePage Y., Siegrist T., Sunshine S.A., Schneemeyer L.F., Murphy D.W., Zahurak S.M., Waszczak J.V., McKinnon W.R., Tarascon J.M., Hull G.W., Greene L.H. Phys. Rev. **B36**, 3617 (1987).
- [20] Yvon K., Francois M. Z. Phys. **B76**, 413 (1989).
- [21] Kaldis E., Fischer P., Hewat E.A., Karpinski J., Rusiecki S. Physica **C159**, 668 (1989).
- [22] Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. Phys. Rev. **B42**, 2051 (1990).
- [23] Yu J., Freeman A.J., Podloucky R., Herzig P. Phys. Rev. **B43**, 532 (1991).
- [24] Ambrosch-Draxl C., Blaha P., Schwarz K. Phys. Rev. **B43**, 5141 (1991).
- [25] Winter N.W., Merzbacher C.I., Violet C.E. Appl. Spectroscopy Rev. **28**, 123 (1993).
- [26] Серегин П.П., Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Саидов Ч.С., Бабамуратов К.Х. ФТТ **36** 3, 769 (1994).
- [27] Fuller G.H. J. Phys. Chem. Ref. Date. **5**, 835 (1976).
- [28] Gupta R.P., Sen S.K. Phys. Rev. **A8**, 1169 (1973).