

© 1992

## ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА ВИД СПЕКТРА ЯКР МЕДИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $YBa_2Cu_3O_x$

В. С. Касперович, Е. В. Чарная

Для интерпретации спектров ЯКР меди в соединениях со структурой  $YBa_2Cu_3O_x$  при промежуточных значениях  $x$  ( $6 \leq x < 7$ ) и связи спектра ЯКР с характером упорядочения лабильного кислорода проведен расчет параметров ЯКР находящихся в позиции I однозарядных изотопов  $Cu^{63}$ . Вычисления производились в рамках ионной модели точечных зарядов. Изменение зарядового состояния меди учитывалось исходя из представлений, согласно которым при  $x$ , близких к 6, введение в решетку одного атома кислорода приводит к перезарядке двух ионов меди в позиции I от состояния  $Cu^+$  до состояния  $Cu^{2+}$ , а при  $x$ , близких к 7, изъятие одного атома кислорода приводит к перезарядке одного атома цепочечной меди от состояния  $Cu^{2+}$  до  $Cu^+$ , а второй электрон компенсирует дырку в плоскостях. Рассмотрены различные варианты упорядочения лабильного кислорода по узлам кристаллической решетки, а также возможные отклонения от упорядочения. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными.

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) позволяет количественно исследовать локальные поля и микроструктуру кристаллов, характер химической связи и т. д. Вследствие этого ЯКР был использован для изучения ВТСП соединений сразу после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости [1-3]. Наибольшее число работ посвящено ЯКР изотопов меди в соединениях со структурой  $ReBa_2Cu_3O_x$  ( $6 \leq x \leq 7$ ), где Re — атомы редкоземельных элементов [1-10]. Однако к настоящему времени однозначная интерпретация спектров ЯКР имеется только для предельных концентраций  $x = 6$  и  $x = 7$ . Для  $x = 6$  для каждого из изотопов меди  $Cu^{63}$  и  $Cu^{65}$  наблюдается по одной линии ЯКР в области 30 МГц, характеризуемой фактором анизотропии тензора градиентов электрического поля  $\eta \sim 0$  и соответствующей атомам меди в позиции I (цепочечной меди). Для  $x = 7$  имеется пара линий для двух изотопов  $Cu$  в области 20 МГц, обусловленная медью в позиции I (цепочечной) с фактором  $\eta \sim 1$ , и пара линий в области 30 МГц, отвечающая плоскостной меди. Для промежуточных концентраций интерпретация спектра ЯКР не вполне однозначна, что связано, в частности, с различием вида спектров ЯКР, полученных разными авторами [3, 5, 6, 9], хотя в большинстве работ характер спектров близок к [6, 7, 10]. Теоретический расчет частот ЯКР  $\nu_0$  и факторов  $\eta$  проводился только для концентраций  $x = 6$  и  $x = 7$  в рамках ионной модели точечных зарядов [11, 12] с оценкой вкладов, вносимых  $3d$ -дыркой, расположенной на  $x^2 - y^2$ -орбитали иона  $Cu^{2+}$  [13, 14], а также путем решения уравнения Пуассона [15]. При этом количественное согласие для частоты  $\nu_0$ , соответствующей цепочечной меди, достигалось лишь в достаточной степени произвольным варьированием численных параметров [11, 13, 14]. Аналогичные затруднения возникали при расчете  $\eta$  для двухвалентной меди в позиции I ( $x = 7$ ), что связано с наличием неспаренного электрона [13, 14]. В то же время расчетная величина  $\eta$  для одновалентной меди ( $x = 6$ ) близка к экспериментальной даже в рамках простейшей ионной модели точечных зарядов [11-14].

Поскольку, как известно, в соединениях типа  $YBa_2Cu_3O_x$  для промежуточных концентраций  $x$  возможно установление различного характера упорядочения

лабильного кислорода в зависимости от условий термообработки и способа кислородного насыщения, который, по всей видимости, должен сказываться на виде спектров ЯКР меди, то представляется интересным проведение теоретических расчетов параметров ЯКР при  $6 < x < 7$  для разных вариантов распределения ионов кислорода по вакантным позициям. Ввиду сложности электронной структуры ВТСП для этой цели целесообразно воспользоваться простейшей моделью точечных зарядов, ставя основной задачей не расчет абсолютных величин  $\nu_O$  и  $\eta$ , а определение тенденций их изменения под влиянием изменения порядка в кислородной подсистеме для конкретных вариантов заполнения кислородом узлов решетки.

Возможные модели изменения зарядового состояния меди и характера упорядочения в зависимости от  $x$  неоднократно обсуждались в литературе [16-19]. В настоящей работе используется модель, предложенная в [16], согласно которой при  $x$ , близких к 6, введение в решетку одного атома кислорода приводит к перезарядке двух ионов меди в позиции I от состояния  $\text{Cu}^+$  до состояния  $\text{Cu}^{2+}$ , а при  $x$ , близких к 7, изъятие одного атома кислорода ведет к перезарядке одного атома цепочечной меди от состояния  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ , а второй электрон компенсирует дырку в плоскостях.

Расчет проводился для изотопа  $\text{Cu}^{63}$ , расположенного в позиции I, на примере  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  при  $x = 6.0, 6.04, 6.125, 6.2, 6.5$  и  $x > 6.5$  для зарядового состояния  $\text{Cu}^+$ , для которого ионная модель точечных зарядов является допустимым приближением [14]. Структурные данные взяты из [20]. Компоненты тензора градиентов электрического поля  $q_{ij}$  рассчитывались по методике, описанной в [21]. Исходя из  $q_{ij}$ , находились значения  $\eta = |(c_{xx} - c_{yy})/c_{zz}|$  и  $\nu_O = c_{zz} \sqrt{1 + \eta^2/3}/2$ , где  $c_{ij} = e^2 q_{ij} Q / h$ ,  $e$  — заряд электрона,  $Q$  — квадрупольный момент ядра. Для изотопа  $\text{Cu}^{63}$   $Q = 0.211 \cdot 10^{-24}$  см<sup>-2</sup> [14]. Входящая в  $q_{ij}$  величина фактора антиэкранирования принималась равной  $\gamma_\infty = -17$  [22, 23]. Учитывались упорядочение и вклад в  $q_{ij}$  ядер, находящихся внутри сферы радиуса 17 Å.

Для  $x = 6.0$  все ионы меди Cu I находятся в состоянии  $\text{Cu}^+$ , для которой расчетные значения  $\eta$  и  $\nu_O$  равны 0 и 84.9 МГц, что соответствует результатам [12].

При  $x = 6.04$  одному иону кислорода, расположенному вдоль оси  $a$  или  $b$ , соответствуют два ближайших иона CuI в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ . Остальные ионы CuI находятся в состоянии  $\text{Cu}^+$ . Для них  $\eta = 0.005$ ,  $\nu_O = 86.3$  МГц в позиции  $i$  (рис. 1) и  $\eta = 0$ ,  $\nu_O = 85.2$  МГц в позиции  $j$ . Так как  $x$  близко к 6, то вероятность нахождения второго иона кислорода рядом с первым можно не принимать во внимание.

При  $x = 6.125$  рассмотрено несколько вариантов взаимного расположения ионов кислорода и соответственно двухвалентных ионов меди, два из которых показаны на рис. 1, б, в. Для них параметры ЯКР  $\text{Cu}^+$  имеют значения  $\eta < 0.02$  и  $87.7$  МГц  $\leq \nu_O \leq 88.4$  МГц.

При  $x = 6.2$  рассмотрено несколько вариантов упорядочения кислородных ионов, один из которых приведен на рис. 1, г. Для всех них  $\eta < 0.03$  и  $87.5$  МГц  $\leq \nu_O \leq 88.5$  МГц.

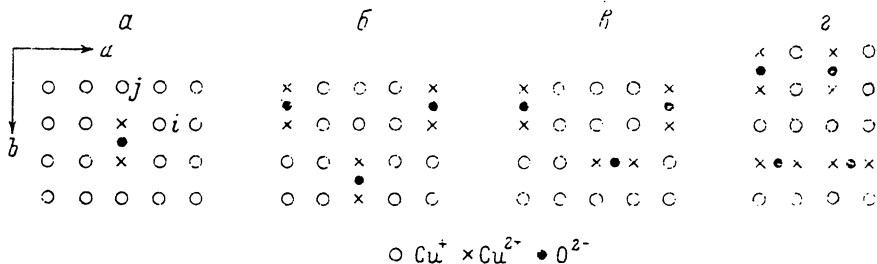


Рис. 1. Варианты расположения ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции I по узлам кристаллической решетки для  $x \leq 6.04$  (а) и  $x = 6.125$  (б, в), 6.2 (г).

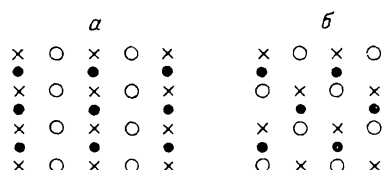


Рис. 2. Расположение ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции I по узлам кристаллической решетки при  $x = 6.5$  для упорядоченного заполнения кислородом цепочек (а) и в случае нарушения заполнения цепочек (б).

При  $x = 6.5$  наиболее упорядоченной структурой является чередование пустых и заполненных кислородом цепочек (рис. 2, а). В этом случае для  $\text{Cu}^+$   $\eta = 0.06$  и  $\nu_Q = 65.9$  МГц. Дефектами такой структуры могут быть нарушения правильного чередования цепочек, сводящиеся, например, к появлению рядом двух заполненных и двух пустых цепочек, трех заполненных и трех пустых цепочек и т. д. [17]. Для этих случаев  $0.04 \leq \eta \leq 0.06$  и  $67.5 \text{ МГц} \leq \nu_Q \leq 69.5 \text{ МГц}$ . Однако другой вариант нарушения может иметь вид, показанный на рис. 2, б. В таком варианте  $\eta = 0.97$  и  $\nu_Q = 59.7$  МГц.

Таким образом, как только в ближайшем окружении иона  $\text{Cu}^+$  появляется кислород, фактор анизотропии возрастает до значения, близкого к единице.

Для всех  $x > 6.5$  при строгом заполнении части цепочек будет возрастать относительная доля заполненных цепочек, что существенно не скажется на величине  $\eta$  и  $\nu_Q$ :  $\eta \sim 0$  и  $\nu_Q \sim 68$  МГц. Всякое отклонение от модели полностью заполненных цепочек приводит, как и для  $x = 6.5$ , к появлению некоторого числа ионов  $\text{Cu}^+$ , имеющих в ближайшем соседстве ион кислорода, для которых  $\eta \sim 1$ .

Таким образом, исходя из предположенной модели, спектр ЯКР для промежуточных концентраций должен иметь достаточно простой вид, что соответствует экспериментальным данным. Линия ЯКР одновалентной меди в большинстве случаев характеризуется фактором  $\eta \sim 0$ . Разброс значений  $\nu_Q$  (согласно ионной модели, от 84.9 до 88.5 МГц в тетрагональной фазе) вызывает уширение линии ЯКР, экспериментально наблюдаемой вблизи 30 МГц. Линию вблизи 22 МГц для  $6 < x < 6.4$ , наблюдаемую в большинстве работ, можно приписать меди  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции I, находящейся вблизи кислорода, причем если введение одного иона кислорода вызывает перезарядку двух ионов меди, то в тетрагональной фазе может находиться только медь в трехкратном, но не в четырехкратном [5, 6] кислородном окружении (рис. 1, а, з). Такой вид спектра в тетрагональной фазе, состоящего из двух линий, наиболее часто наблюдается экспериментально.

Для  $x \sim 6.3, 6.4$ , вероятно, может возникать ситуация, когда введение одного иона кислорода приводит к перезарядке только одного иона меди в позиции I, как и при  $x \leq 7$ . В таком случае часть ионов  $\text{Cu}^+$  также оказывается в трехкратном кислородном окружении. Для них  $\eta \sim 1$  и сигнал ЯКР от таких ионов может давать дополнительную линию в спектре ЯКР, как, например, в работах [3, 5].

В ромбической фазе при упорядочении кислородов по цепочкам линии  $\text{Cu}^+$  соответствует  $\eta \sim 0$  и можно предположить, что сигнал от  $\text{Cu}^+$  наблюдается на частоте около 30 МГц (близко к сигналу от планарной меди). Тогда сигнал на частоте около 20 МГц соответствует  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции I. Но при нарушении цепочечного заполнения для  $\text{Cu}^+$   $\eta \sim 1$  и могут возникать дополнительные сигналы, величина которых характеризует степень разупорядочения в кислородной подрешетке. Поскольку упорядоченность в системе должна уменьшаться с возрастанием температуры из-за быстрого прыжкового движения ионов кислорода [24, 25], то представляется интересным проведение исследования температурной зависимости спектра ЯКР меди для температур выше комнатной.

#### Список литературы

- [1] Furo I., Janossy A., Mihaly L. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5690—5697.
- [2] Warren W. W., Walstedt R. E., Brenner G. E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 16. P. 1860—1863.
- [3] Сериков В. В., Богданович А. М., Верховский С. В. и др. // Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 9. С. 451—453.

- [4] Shimizu T., Yasuoka H., Imai T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1988. V. 57. N 7. P. 2494—2505.
- [5] Matsumura M., Yamagata H., Yamada Y. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1988. V. 57. N 10. P. 3297—3300.
- [6] Kohori Y., Shibai H., Oda Y. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1988. V. 57. N 9. P. 2912—2915.
- [7] Veg A. J., Crawford M. K., McCarron E. M., Farneth W. E. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 13. P. 8878—8884.
- [8] Warren W. W., Walstedt R. E., Brenner G. F. et al // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 10. P. 1193—1196.
- [9] Vega A. J., Farneth W. E., McCarron E. M., Bordia R. K., // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 4. P. 2322—2332.
- [10] Попов С. Н., Сырников П. П., Леманов В. В., Чарная Е. В., и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1548—1550.
- [11] Frank J. Adrian // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 2426—2431.
- [12] Любутин И. С., Терзиев В. Г., Горьков В. П. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 5. С. 1908—1911.
- [13] Winter N. W., Violet C. E. // Physica C. 1989. V. 162—164. P. 261—262.
- [14] Garcia M. E., Beunetann // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 13. P. 8809—8813.
- [15] Ambrosch-Draxl C., Blaha, Schwarz K. // J. Phys. C. 1989. V. 1. N 27. P. 4491—4496.
- [16] Tranquada J. M., Heald S. M., Moodenbaugh A. R., Xu Youwen // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 13. P. 8893—8899.
- [17] Cannelli G., Cantelli R., Cordero F. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 13A. P. 7925—7930.
- [18] Bartdt N. C., Einstein T. L., Wille L. T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 16. P. 10759—10765.
- [19] Furrer A., Allenspach P. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 23. P. 3715—3720.
- [20] Джонстон Д. К., Джекобсон А. Дж., Ньюсем Дж. М. и др. // Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988. С. 163—181.
- [21] Бузник В. М. Ядерный магнитный резонанс в ионных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1981. 225 с.
- [22] Watson R. E., Freeman A. J. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. P. 250—255.
- [23] Gupta R. P., Sen S. K. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. N 3 (1). P. 1169—1173.
- [24] Xie X. M., Chen T. G., Wu Z. L. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7A. P. 4549—4556.
- [25] Леманов В. В., Шерман А. Б., Андрианов Г. О., Эргашев И. А. // Тез. докл. XV Всес. конф. «Акустоэлектроника и физическая акустика твердого тела». Л., 1991. Ч. I. С. 11—12.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
17 декабря 1991 г.