

# Идентификация двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в высокотемпературных сверхпроводниках

© Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков\*, А.В. Марченко, П.П. Серегин

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ppseregin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2009 г.)

На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора градиента электрического поля показано, что дырки в решетках  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_4O_8$  локализованы на ионах кислорода в  $CuO_3$ -цепочках. Эти результаты находятся в согласии с моделью, предполагающей, что механизм, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость в соединениях  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_4O_8$ , является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами меди с отрицательной корреляционной энергией.

PACS: 74.72.-h, 61.18.Fs

## 1. Введение

В настоящее время предложено несколько моделей высокотемпературной сверхпроводимости в металлооксидах меди [1,2]. В частности, авторы [3] предполагают, что в сверхпроводниковых соединениях типа  $YBa_2Cu_3O_7$  возможно образование двухэлектронных центров меди с отрицательной корреляционной энергией, причем возникающие при этом дырки при достаточно низких температурах жестко локализованы на ионах кислорода в  $CuO_3$ -цепочках.

Справедливость предположения о локализации дырок в подрешетках кислорода может быть проверена путем измерения эффективных зарядов атомов в решетках типа  $YBa_2Cu_3O_7$ , поскольку отклонение зарядов от стандартных значений дает возможность судить о пространственном распределении электронов и дырок [4]. Настоящая работа посвящена определению эффективных зарядов атомов в решетках  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_4O_8$  методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}Cu(^{67}Zn)$  и  $^{67}Ga(^{67}Zn)$  и сравнению полученных данных с моделью авторов [3].

Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнские изотопы  $^{67}Cu$  и  $^{67}Ga$  занимают медные и иттриевые узлы решеток  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_4O_8$ . При этом дочерний изотоп  $^{67}Zn$  после распада материнских изотопов также оказывается в указанных узлах решеток. Эффективные заряды атомов были определены путем сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра зонда  $^{67}Zn^{2+}$  с тензором градиента электрического поля (ГЭП).

## 2. Методика эксперимента

Мессбауэровские источники готовились методом диффузии изотопов  $^{67}Cu$  и  $^{67}Ga$  в готовые соединения  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  (где  $R = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb$ ) и  $YBa_2Cu_4O_8$  при температурах 500–650°C в течение 2 h в атмосфере кислорода. Все исходные образцы были однофазными. Для соединений  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  получено значение  $x \sim 0.03$  и методом измерения магнитной проницаемости определена температура фазового перехода  $T_c \sim 90$  K; для соединения  $YBa_2Cu_4O_8$  получено значение  $T_c \sim 80$  K. Для аналогичных образцов  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $YBa_2Cu_4O_8$  было проведено диффузионное легирование стабильными изотопами меди и показано, что диффузионный отжиг не приводит к изменению величин  $T_c$ .

Мессбауэровские спектры  $^{67}Cu(^{67}Zn)$  и  $^{67}Ga(^{67}Zn)$  измерялись с поглотителем ZnS при 4.2 K.

## 3. Экспериментальные результаты

Атомы меди в решетках  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_4O_8$  занимают две структурно-неэквивалентные позиции Cu(1) и Cu(2), заселенные как 1:2. В соответствии с этим мессбауэровские спектры  $^{67}Cu(^{67}Zn)$ , представляющие собой квадрупольные триплеты, отвечают двум состояниям центра  $^{67}Zn^{2+}$ , находящимся в позициях Cu(1) и Cu(2), причем интенсивности этих спектров соотносятся как 1:2.

Атомы  $R$  в исследованных соединениях занимают единственную кристаллографическую позицию, и мессбауэровские спектры  $^{67}Ga(^{67}Zn)$  этих соединений отвечают единственному состоянию центра  $^{67}Zn^{2+}$  в узлах  $R$ .

Компоненты тензора ГЭП во всех узлах рассчитывались в рамках модели точечных зарядов по формулам

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left[ \frac{3P_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right] = \sum_k e_k^* G_{ppk},$$

$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3P_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (1)$$

где  $k$  — индекс суммирования по подрешеткам,  $i$  — индекс суммирования по узлам подрешетки,  $q, p$  — декартовы координаты,  $e_k^*$  — заряды атомов  $k$ -подрешетки,  $r_{ki}$  — расстояние от  $k_i$ -иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы  $G_{ppk}$  и  $G_{pqk}$  подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 40 Å (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах).

При расчетах тензора ГЭП решетки  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  представлялись в виде  $R\text{Ba}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}(1)_2\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)_2$ , а индекс суммирования  $k$  в (1) принимал значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 для подрешеток  $R, \text{Ba}, \text{Cu}(1), \text{Cu}(2), \text{O}(1), \text{O}(2), \text{O}(3)$  и  $\text{O}(4)$  соответственно.

Для расчета тензора ГЭП структурные параметры взяты из [5]. Тензоры решеточных сумм от всех подрешеток оказались диагональными в кристаллографических осях.

## 4. Обсуждение экспериментальных результатов

4.1. Соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Для зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  практически отсутствует вклад в ГЭП от валентных электронов, и мессбауэровская спектроскопия на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) позволяет определить постоянную квадрупольного взаимодействия  $C(\text{Zn}) = eQV_{zz}(1 - \gamma)$  и параметр асимметрии тензора ГЭП  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  (здесь  $eQ$  — квадрупольный момент ядра  $^{67}\text{Zn}$ ,  $\gamma$  — коэффициент Штернхеймера иона  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $V_{xx}, V_{yy}$  и  $V_{zz}$  — компоненты тензора ГЭП, создаваемого ионами кристаллической решетки).

С другой стороны, использование модели точечных зарядов позволяет рассчитать компоненты тензора ГЭП, создаваемого ионами кристаллической решетки, и его параметр асимметрии. Таким образом, для определения зарядов атомов решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  по данным мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) следует составить систему уравнений

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{zzk3} - P_{34}G_{zzk4}] = 0,$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxk3} - G_{yyk3} - \eta_3 G_{zzk3}] = 0,$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxk4} - G_{yyk4} - \eta_4 G_{zzk4}] = 0, \quad (2)$$

дополненную уравнением электронейтральности

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

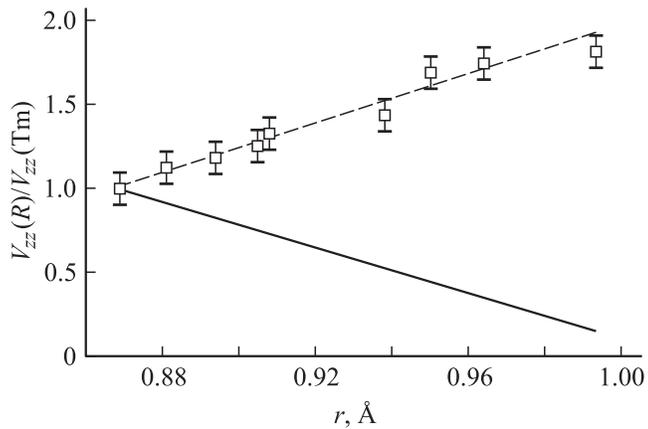
где  $P_{34} = \frac{C(\text{Zn1})}{C(\text{Zn2})}$  — отношение экспериментальных величин постоянных квадрупольного взаимодействия для  $^{67}\text{Zn}$  в узлах  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$ .

Для узлов  $\text{Cu}(1)$  можно выделить две области решений, в которых выполняется экспериментальное условие  $\eta_3 \approx 1$ : решения  $A$  вблизи  $e_5^*/e_8^* \approx 0.5$  (где  $V_{bb3} = 0$ ) и решения  $B$  вблизи  $e_5^*/e_8^* \approx 2.0$  (где  $V_{cc3} = 0$ ), но в обеих областях ось  $z$  тензора ГЭП совпадает с кристаллографической осью  $a$ .

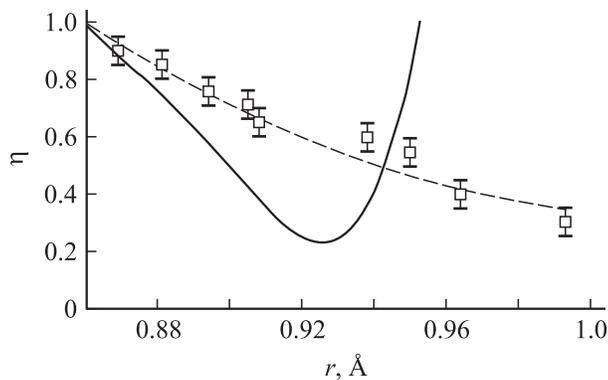
Для определения эффективных зарядов атомов решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  кроме данных мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) можно использовать данные ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на изотопе  $^{17}\text{O}$  [6]. Анализ решений  $A$  показывает, что атомы  $\text{O}(1), \text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)$  имеют эффективные заряды, соответствующие почти заполненным валентным оболочкам кислорода, т.е. ГЭП на ядрах кислорода в узлах  $\text{O}(1), \text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)$  создается ионами кристаллической решетки. Следовательно, в этом случае система уравнений (2) может быть дополнена тремя уравнениями, составленными для любой пары узлов  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(2), \text{O}(1)$  и  $\text{O}(3), \text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)$ . Аналогично для решений  $B$  система уравнений (2) может быть дополнена тремя уравнениями, составленными для любой пары узлов  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(2), \text{O}(1)$  и  $\text{O}(3), \text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)$ .

Таким образом, для определения восьми неизвестных зарядов атомов имеется система из семи уравнений (2). При вычислении коэффициентов этой системы уравнений учитывалось, что главные оси тензоров ГЭП для узлов  $\text{O}(1), \text{O}(2), \text{O}(3)$  и  $\text{O}(4)$ , имеющих заполненные оболочки, должны совпадать с кристаллографическими осями  $c, b, a, b$  [6]. Поскольку метод ЯМР не дает ориентацию осей  $x$  и  $y$  тензора ГЭП, мы произвольно выбрали их совпадающими с кристаллографическими осями  $a$  и  $b, a$  и  $c, b$  и  $c, a$  и  $c$  для узлов  $\text{O}(1), \text{O}(2), \text{O}(3)$  и  $\text{O}(4)$  соответственно. Произвол в выборе осей приводит к тому, что в уравнения (2) следует подставлять как положительные, так и отрицательные значения параметров асимметрии тензора ГЭП. Аналогично неопределенность знака постоянной квадрупольного взаимодействия для  $^{17}\text{O}$  ведет к необходимости подставлять в уравнения (2) отношение экспериментальных величин постоянных квадрупольного взаимодействия в  $\text{O}(1), \text{O}(2), \text{O}(3)$  и  $\text{O}(4)$  как с положительным, так и с отрицательным знаком.

Для решения уравнений (2) в качестве реперного заряда был выбран заряд ионов  $\text{Y}$ , который принимался равным  $+3$  (типичное значение заряда для ионов иттрия). Эффективные заряды  $e_k^*$  дают представление о валентных состояниях атомов решетки и об отклонениях от стандартных валентных состояний. Решения, в которых получались отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов, мы отбрасывали как не имеющие физического смысла. В качестве примера



**Рис. 1.** Зависимости  $V_{zz}(R)/V_{zz}(Tm)$  от радиуса  $r$  ионов  $R$  в решетках  $RBa_2Cu_3O_7$  для решений A1 (штриховая кривая) и B1 (сплошная кривая). Точками представлены величины  $C(R)/C(Tm)$ , полученные из мессбауэровских спектров  $^{67}Ga(^{67}Zn)$  для решеток  $RBa_2Cu_3O_7$ .



**Рис. 2.** Зависимости параметра асимметрии  $\eta$  от радиуса  $r$  ионов  $R$  для решеток  $RBa_2Cu_3O_7$ . Точки — данные мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}Ga(^{67}Zn)$ ; штриховая кривая — результаты расчета  $\eta$  для решения A1, сплошная кривая — результаты расчета  $\eta$  для решения B1.

приведем результаты, полученные для случая положительных значений экспериментальных параметров для решений A

$$Y^{3+}Ba_2^{1.98+}Cu(1)^{2.04+}Cu(2)^{2.1+}O(1)_2^{2.06-}O(2)_2^{1.99-}O(3)_2^{1.88-}O(4)_2^{1.32-} \quad (A1)$$

и для решений B

$$Y^{3+}Ba_2^{3.59+}Cu(1)^{1.36+}Cu(2)^{1.49+}O(1)_2^{1.55-}O(2)_2^{2.11-}O(3)_2^{1.99-}O(4)_2^{3.18-}. \quad (B1)$$

На рис. 1 приведены зависимости  $C(R)/C(Tm)$  и  $V_{zz}(R)/V_{zz}(Tm)$  от радиуса  $r$  ионов  $R^{3+}$  для решеток  $RBa_2Cu_3O_7$  (здесь  $V_{zz}(R)$  и  $V_{zz}(Tm)$  — рассчитанные главные компоненты тензора ГЭП в узлах  $R$  и  $Tm$ ,  $C(R)$  и  $C(Tm)$  — постоянные квадрупольного взаимодействия в узлах  $R$  и  $Tm$ , полученные из мессбауэровских спектров  $^{67}Ga(^{67}Zn)$ ). Из рис. 1 видно, что хорошее согласие экспериментальных и теоретических зависимостей

возможно лишь для решения A1. На рис. 2 приведены зависимости расчетных и экспериментальных величин параметра асимметрии тензора ГЭП для центров  $^{67}Zn^{2+}$  в узлах  $R$  для решеток  $RBa_2Cu_3O_7$ . Отметим, что удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей также достигается только для решения A1.

Особенность решений A состоит в том, что сумма зарядов катионов равна +13, т.е. на семь кислородных узлов элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_7$  приходится одна дырка, находящаяся преимущественно в подрешетке O(4). Решение A1 согласуется с предположением авторов [3] о локализации дырок на ионах кислорода O(4) в  $CuO_3$ -цепочках в  $YBa_2Cu_3O_7$ .

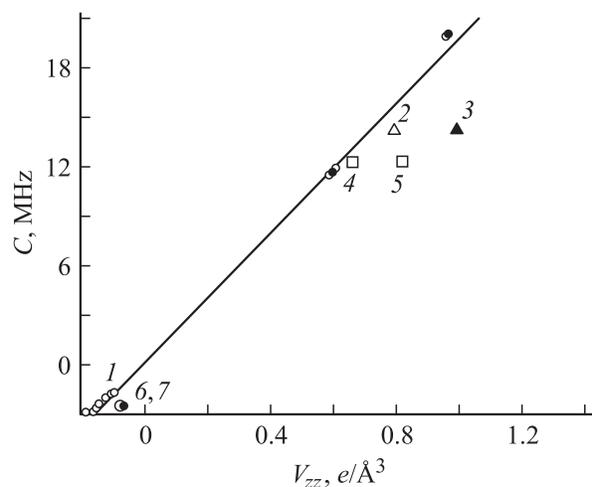
4.2. Соединение  $YBa_2Cu_4O_8$ . Для определения зарядов атомов решетки  $YBa_2Cu_4O_8$  по данным мессбауэровской спектроскопии  $^{67}Cu(^{67}Zn)$  мы использовали систему уравнений (2) и сделали допущения относительно зарядов катионов, аналогичные тем, что были сделаны для решетки  $YBa_2Cu_3O_7$ . В соответствии с этими предположениями существуют два набора  $e_k^*$ , удовлетворяющих экспериментальным значениям  $P_{34}$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_4$ . Если предположить, что заряды атомов  $R$ ,  $Ba$  и  $Cu$  равны 3, 2 и 2 соответственно, то для области решений A получим

$$Y^{3+}Ba_2^{2+}Cu(1)^{2+}Cu(2)^{2+}O(1)_2^{2.025-}O(2)_2^{2.035-}O(3)_2^{1.986-}O(4)_2^{1.454-}, \quad (A2)$$

для решений области B

$$Y^{3+}Ba_2^{2+}Cu(1)^{2+}Cu(2)^{2+}O(1)_2^{0.715-}O(2)_2^{2.076-}O(3)_2^{2.031-}O(4)_2^{2.678-}. \quad (B2)$$

В качестве критерия справедливости выбора решения A2 и B2 мы использовали линейную зависимость между экспериментальными величинами  $C(Zn)$ , определенными в узлах  $Cu$  и  $R$  решеток  $RBa_2Cu_3O_7$ , и величиной  $V_{zz}$ ,



**Рис. 3.** Зависимость  $C$  от  $V_{zz}$  для узлов  $Cu$  и  $R$  решеток  $RBa_2Cu_3O_7$  (расчет для A1) (точки 1). 2, 4 и 6 — расчет  $V_{zz}$  в узлах  $Cu(1)$ ,  $Cu(2)$  и  $Y$  решетки  $YBa_2Cu_4O_8$  (A2), 3, 5 и 7 — расчет  $V_{zz}$  в узлах  $Cu(1)$ ,  $Cu(2)$  и  $Y$  решетки  $YBa_2Cu_4O_8$  (B2).

рассчитанной в этих узлах. На рис. 3 наряду с данными для соединений  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  представлены данные для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Значения  $V_{zz}$  в узлах Y, Cu(1) и Cu(2), рассчитанные для случая A2, находятся вблизи прямой (рис. 3), тогда как расчет для случая B2 приводит к существенному отклонению точек для Cu(1) и Cu(2) от этой прямой. Очевидно, этот факт может служить подтверждением справедливости решения A2.

Таким образом, на восемь кислородных узлов элементарной ячейки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  приходится одна дырка, находящаяся преимущественно в подрешетке O(4). Как и в случае  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , это свидетельствует о локализации дырок в металлооксидах типа  $\text{YBaCuO}$  на ионах кислорода в  $\text{CuO}_3$ -цепочках.

## 5. Заключение

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) определены параметры тензора ГЭП в катионных узлах решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора ГЭП показано, что дырки во всех указанных решетках локализованы на атомах кислорода в  $\text{CuO}_3$ -цепочках. Эти результаты находятся в согласии с моделью, предполагающей, что механизмом, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами меди с отрицательной корреляционной энергией.

## Список литературы

- [1] Е.Г. Максимов, Е.Г. Долгов. УФН **177**, 983 (2007).
- [2] P.W. Anderson. Science **316**, 1705 (2007).
- [3] К.В. Мицен, О.М. Иваненко. УФН **174**, 545 (2004).
- [4] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. Письма в ЖТФ **34**, 9, 79 (2008).
- [5] Characterization of high  $T_c$  materials and devices by electron microscopy / Eds N.D. Browning, S.J. Pennycook. Cambridge Univ. Press (2000). 400 p.
- [6] I. Mangelschots, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann. Physica C **194**, 277 (1992).