

01

# Параметры ядерного квадрупольного взаимодействия и пространственное распределение электронных дефектов в решетках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

© Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>, А.В. Марченко<sup>3</sup>, П.П. Серегин<sup>3,¶</sup>, В.С. Киселев<sup>3</sup>, К.Б. Шахович<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ppseregin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2018 г.)

На основе сравнения рассчитанных и экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах кристаллических решеток сверхпроводящих металлоксидов меди  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  показано, что эффективные заряды всех атомов решеток сверхпроводящих керамик соответствуют стандартным степеням их окисления за исключением атомов цепочечного и планарного кислорода в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и атомов планарного кислорода в решетке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , пониженный заряд которых интерпретируется как результат локализации в соответствующих подрешетках дырки.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46510.091

## 1. Введение

Определение эффективных зарядов атомов в узлах кристаллической решетки позволяет сузить круг допустимых моделей в квантово-механических расчетах электронных свойств высокотемпературных сверхпроводников [1]. Сведения о зарядах атомов могут быть получены из анализа параметров ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ), т.е. взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра-зонда с градиентом электрического поля (ГЭП) на нем.

Диагонализированный тензор ГЭП на ядрах зонда в кристаллической решетке характеризуется главной компонентой  $U_{zz}$  и параметром асимметрии  $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$ , где компоненты тензора ГЭП  $U_{xx}$ ,  $U_{yy}$ ,  $U_{zz}$  связаны уравнением Лапласа  $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$  и специальным выбором осей  $|U_{xx}| \leq |U_{yy}| \leq |U_{zz}|$ . Экспериментальными параметрами, описывающими ЯКВ, являются постоянная квадрупольного взаимодействия  $C = eQU_{zz}$  (здесь  $eQ$  — квадрупольный момент атома-зонда) и параметр асимметрии  $\eta$ . В общем случае

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

$$\eta = (1/U_{zz})(1 - \gamma)V_{zz}\eta_{\text{lat}} + (1 - R)W_{zz}\eta_{\text{val}}, \quad (1)$$

где  $V_{zz}$ ,  $W_{zz}$ ,  $U_{zz}$  — главные компоненты тензоров решеточного ГЭП (он создается ионами решетки), валентного ГЭП (он создается несферическими валентными электронами атома-зонда) и суммарного ГЭП,  $\eta_{\text{lat}} = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ,  $\eta_{\text{val}} = (W_{xx} - W_{yy})/W_{zz}$ ,  $\eta$  — параметры асимметрии этих тензоров,  $\gamma$  и  $R$  — коэффициенты Штернхеймера для зонда, которые учи-

тывают антиэкранирование и экранирование внутренними электронными оболочками атома-зонда градиента электрического поля, создаваемого внешними зарядами.

Информация о параметрах ЯКВ в решетках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  была получена методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на изотопах  $^{17}\text{O}$  [2,3],  $^{63}\text{Cu}$  [3–5],  $^{137}\text{Ba}$  [6],  $^{139}\text{La}$  [5] и эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) [7], а также были сделаны расчеты тензора ГЭП в узлах указанных решеток квантово-механическими методами [8–10]. Однако сравнение расчетных и экспериментальных параметров ЯКВ не дали убедительных результатов по определению эффективных зарядов атомов в указанных соединениях из-за большого числа произвольно выбираемых параметров в квантово-механических расчетах [7].

В этом аспекте следует обратить внимание, что для зондов с полностью (или на половину) заполненной валентной оболочкой  $W_{zz} \approx 0$  (такой зонд называется кристаллическим), расчет тензора решеточного ГЭП может быть проведен в рамках модели точечных зарядов, а сопоставление расчетных параметров тензора решеточного ГЭП ( $V_{zz}$ ,  $\eta_{\text{lat}}$ ) экспериментальных параметров ЯКВ

$$C_{\text{exp}} = \alpha V_{zz}, \quad \eta_{\text{exp}} = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}, \quad (2)$$

где  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  позволяет определить эффективные заряды всех атомов решетки.

При исследовании  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  методом ЭМС условия кристалличности зондов выполняются для изотопов  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) [11,12]. В процессе легирования атомы  $^{67}\text{Cu}$  занимают узлы меди решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , тогда как

вследствие близости химических свойств галлия, иттрия и лантана атомы  $^{67}\text{Ga}$  изовалентно замещают атомы Y и La в указанных решетках. После распада материнских ядер  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$ , введенных в указанные решетки, в узлах меди, иттрия или лантана оказывается кристаллический зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ . Этот зонд имеет сферически симметричную  $d$ -оболочку, а время жизни мессбауэровского уровня  $^{67}\text{Zn}$  составляет  $\sim 10^{-5}$  с, что недостаточно для образования дефектов, компенсирующих возможную разницу зарядов мессбауэровского зонда и замещаемого иона. Таким образом, окружение примесных атомов цинка оказывается таким же, как у замещаемых атомов, и это позволяет определить параметры тензора решеточного ГЭП, создаваемого в узлах меди, иттрия и лантана ионами кристаллической решетки.

Как следует из соотношений (2), сравнение расчетных  $V_{zz}$  и экспериментальных величин  $C_{\text{exp}}$  возможно, если известны величины квадрупольного момента ядра  $Q$  и коэффициента Штернхеймера  $\gamma$  атома-зонда. Авторы [11,12] для определения эффективных зарядов атомов в решетках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  провели сравнение отношений постоянных квадрупольного взаимодействия для пар одинаковых атомов в различных кристаллографических позициях  $P_{lm} = C_l/C_m$  и отношений главных компонент тензоров ГЭП для тех же пар  $P_{lm} = V_{zzl}/V_{zzm}$ . Предполагалось, что значения  $P_{lm}$  не зависят от коэффициентов Штернхеймера и квадрупольного момента ядра, поскольку относятся к одному и тому же зонду. Однако эффективные заряды атомов в этом случае были определены лишь в единицах заряда атомов иттрия (или лантана), что, естественно, снижает ценность информации.

В настоящей работе пространственное распределение электронных дефектов в решетках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  определено путем сравнения рассчитанных (в рамках модели точечных зарядов) и экспериментальных параметров ЯКВ с использованием экспериментально определенных величин  $\alpha_{\text{O}} = eQ_{\text{O}}(1 - \gamma_{\text{O}})$  и  $\alpha_{\text{Zn}} = eQ_{\text{Zn}}(1 - \gamma_{\text{Zn}})$  для зондов  $^{17}\text{O}^{2-}$  и  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  соответственно (здесь  $Q_{\text{O}}$  и  $Q_{\text{Zn}}$  — квадрупольные моменты ядер  $^{17}\text{O}$  и  $^{67}\text{Zn}$ ,  $\gamma_{\text{O}}$  и  $\gamma_{\text{Zn}}$  — коэффициенты Штернхеймера для кристаллических зондов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ). Поскольку для определения эффективных зарядов всех атомов решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  данных ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) оказывается недостаточным (поскольку число измеряемых параметров меньше числа определяемых величин), то были привлечены также данные ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$  [2,3]. Подтверждение предложенных моделей пространственного распределения электронных дефектов в решетке соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  получено в результате анализа данных ЯКР на изотопе  $^{137}\text{Ba}$  [6], а в решетках твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1-1.0$ ) — в результате анализа параметров ЯКВ в катионных узлах с использованием данных ЭМС на изотопах  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) и  $^{155}\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Gd}$ ).

## 2. Методика эксперимента

**2.1. Расчет тензоров ГЭП.** В качестве объектов исследования были выбраны керамики состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеет орторомбическую структуру [13], соединение  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  — тетрагональную структуру [13],  $\text{Cu}_2\text{O}$  кристаллизуется в кубической решетке [14] и, наконец, соединение  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  кристаллизуется в решетке типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (слабо искаженная ортогональная структура, причем для  $x > 0.1$  решетка  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  становится тетрагональной [13]).

Компоненты тензора решеточного ГЭП рассчитывались в рамках модели точечных зарядов по соотношениям

$$V_{\alpha\alpha} = \sum_k e_k \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left[ \frac{3\alpha_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right] = \sum_k e_k G_{\alpha\alpha k},$$

$$V_{\alpha\beta} = \sum_k e_k \sum_i \frac{3\alpha_{ki}\beta_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k G_{\alpha\beta k}, \quad (3)$$

где  $k$  — индекс суммирования по подрешеткам,  $i$  — индекс суммирования по узлам подрешетки,  $\alpha, \beta$  — декартовы координаты,  $e_k$  — эффективные заряды атомов  $k$ -подрешетки (в единицах заряда электрона  $e$ ),  $r_{ki}$  — расстояние от  $i$ -иона  $k$ -подрешетки до узла, в котором рассчитывается ГЭП.

Решетка  $\text{Cu}_2\text{O}$  представлялась в виде двух подрешеток и структурная формула записывалась в виде  $\text{Cu}_4\text{O}_2$ . Положения атомов в элементарной ячейке и параметры элементарной ячейки задавались согласно [14].

Элементарная ячейка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , содержащая один узел иттрия, два эквивалентных узла бария, один цепочечный узел меди  $\text{Cu}(1)$ , два эквивалентных планарных узла меди  $\text{Cu}(2)$ , два эквивалентных апикальных узла кислорода  $\text{O}(1)$ , четыре планарных узла кислорода (попарно эквивалентные узлы  $\text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)$ ) и один цепочечный узел кислорода  $\text{O}(4)$ , представлялась в виде:  $\text{YBa}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)$  (см. рис. 1, а), а индекс суммирования в (3) по подрешеткам принимал следующие значения:

$k =$	1	2	3	4	5	6	7	8
атом	Y	Ba	Cu(1)	Cu(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)

Параметры элементарной ячейки для ромбоэдрической фазы и положение атомов в элементарной ячейке задавались согласно данным [13,15–18].

Структурная формула  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  записывалась в виде  $\text{YBa}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2$ , параметры элементарной ячейки для тетрагональной фазы задавались согласно [13].

В решетках твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  атомы лантана (стронция) и меди занимают единственные позиции, тогда как атомы кислорода занимают две неэквивалентные позиции, обозначаемые как  $\text{O}(1)$  (апикальный кислород) и  $\text{O}(2)$  (планарный кислород)

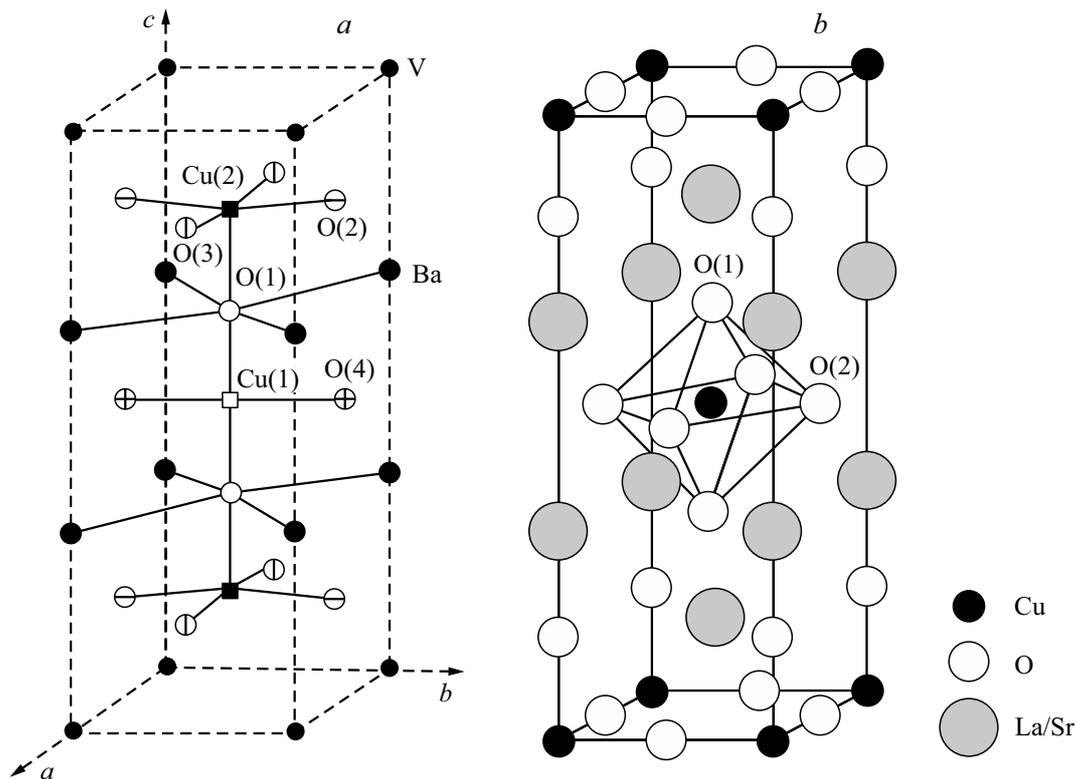


Рис. 1. Элементарные ячейки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (a) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (b).

(рис. 1, b) [13]. Таким образом решетка  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  представлялась в виде четырех подрешеток и записывалась как  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$  (рис. 1, b). Зависимости параметров элементарной ячейки от  $x$  взяты из [19], положение атомов в элементарной ячейке задавались согласно [13], а индекс суммирования в (3) по подрешеткам  $k$  принимал следующие значения:

$$k = \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{атом} & \text{La} & \text{Sr} & \text{Cu} & \text{O}(1) & \text{O}(2) \end{matrix}$$

Решеточные суммы  $G_{\alpha\alpha}$  и  $G_{\beta\beta}$  подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сфер радиуса 30 Å. Для решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  тензоры решеточных сумм  $G_k$  от всех подрешеток (и, следовательно, суммарный тензор) были диагональными в кристаллографических осях. Тензор решеточного ГЭП для узлов меди решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$  в кристаллографических осях был недиагональным и была проведена его диагонализация. Полученные параметры тензоров ГЭП хорошо согласуются с литературными данными (см., например, [7]), особенностью наших расчетов является выделение вклада в тензор ГЭП от каждой подрешетки, что позволяет варьировать заряды  $e_k$  при сопоставлении расчетных и измеренных параметров тензора ГЭП.

Под термином „эффективные заряды“ понимаются заряды, которые требуются для описания электрического поля ионов с помощью кулоновского потенциала. Эффективные заряды дают хорошее представление о

валентных состояниях ионов в узлах решетки и о существенных отклонениях от стандартных валентных состояний.

**2.2. Синтез образцов и измерение мессбауэровских спектров.** Образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  готовились по керамической технологии методом спекания спрессованных порошков оксидов меди, бария и иттрия, взятых в стехиометрических соотношениях [13,17]. Полученный материал был однофазным и имел орторомбическую структуру. Для температуры перехода в сверхпроводящее состояние получено значение 91 К. Образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  готовились отжигом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в вакууме при постоянной откачке. Полученные образцы были однофазными, имели тетрагональную структуру. Легирование  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  изотопами  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  проводилось в процессе диффузионного отжига в атмосфере кислорода при температурах 500–650°C. Для контрольных образцов указанная термообработка не сопровождалась изменением структуры или  $T_c$ . Легирование  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  изотопами  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  проводилось в процессе диффузионного отжига в вакууме при температуре 650°C.

Синтез образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1-1.0$ ) проводили по керамической технологии путем спекания смеси оксидов меди, лантана и карбоната стронция [19]. Полученные образцы с  $x \leq 0.3$  были однофазными, имели структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с температурами перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 25, 37, 32$  и  $< 4.2$  К

соответственно для  $x = 0.1, 0.15, 0.2$  и  $0.3-1.0$  (и это согласуется с литературными данными [19]). Образцы с  $x \geq 0.4$  содержали небольшую ( $< 5\%$ ) фракцию второй фазы. Мессбауэровские источники  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : $^{57}\text{Co}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : $^{155}\text{Eu}$  готовились путем добавления нитратов кобальта или европия, меченых радиоактивными изотопами  $^{57}\text{Co}$  или  $^{155}\text{Eu}$ , в исходную шихту. Мессбауэровские источники  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : $^{67}\text{Cu}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : $^{67}\text{Ga}$  готовились методом диффузии соответствующих короткоживущих изотопов в готовую керамику при температурах  $500-650^\circ\text{C}$  в течение 2 h в атмосфере кислорода. Для нелегированных образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин  $T_c$ .

Закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  была получена прокалкой  $\text{CuO}$  в вакууме при постоянной откачке [14]. Окись меди  $\text{CuO}$  получали осаждением гидроксида меди из водного раствора медного купороса и его прокаливанием на воздухе. Радиоактивный изотоп  $^{67}\text{Cu}$  вводили в раствор медного купороса в виде слабокислого раствора. Однофазность образцов контролировалась рентгенофазовым анализом.

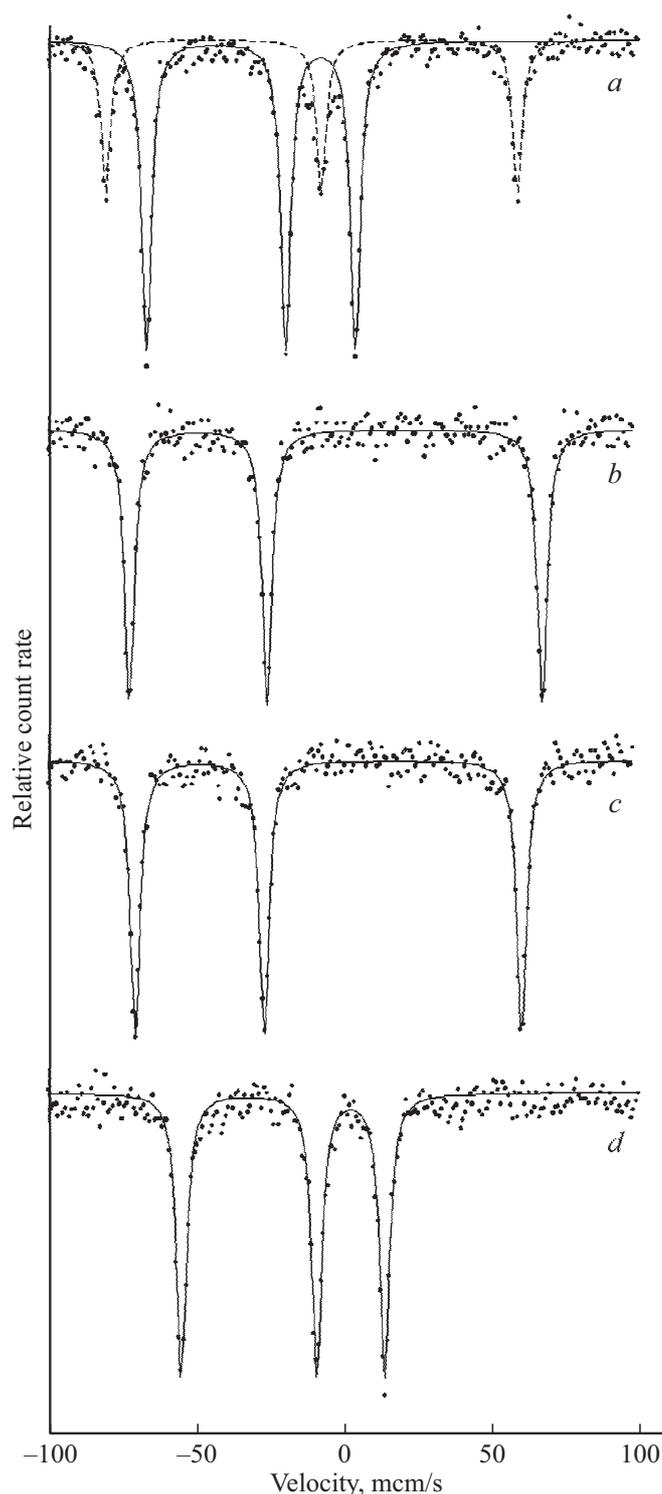
Мессбауэровские спектры снимались при 80 K ( $^{57}\text{Co}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ) и 4.2 K ( $^{67}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ) с поглотителями  $\text{K}_4^{57}\text{Fe}(\text{CN})_{6.3}\text{H}_2\text{O}$ ,  $^{155}\text{GdPd}_3$  и  $^{67}\text{ZnS}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

**3.1. Данные ЭМС.** Типичные эмиссионные мессбауэровские спектры приведены на рис. 2, *a* результаты их обработки сведены на рис. 3 и 4, а также в табл. 1 вместе с экспериментальными значениями  $S_{\text{exp}}$ ,  $\eta_{\text{exp}}$  и ориентациями  $z$ -осей тензоров ГЭП для узлов бария [6,20] и кислорода [2,3], определенными методами ЯМР/ЯКР.

В эмиссионном мессбауэровском спектре  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  наблюдаются два квадрупольных триплета с различными значениями  $eQU_{zz}$  и отношением интенсивностей  $\sim 1:2$  (рис. 2). Менее интенсивный спектр следует отнести к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(1), а более интенсивный — к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(2). Для керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  мессбауэровский спектр  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  представляет собой квадрупольный триплет, который следует отнести к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(1), а отсутствие второго триплета объясняется антиферромагнитным упорядочением подрешетки Cu(2). В закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и твердых растворах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  атомы меди занимают единственную позицию, локальная симметрия которой ниже кубической, и, как результат, мессбауэровские спектры образцов  $\text{Cu}_2\text{O}$ : $^{57}\text{Cu}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : $^{67}\text{Cu}$  представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие центрам  $\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди (рис. 2).

Атомы иттрия и лантана занимают единственную кристаллографическую позицию в решетках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и поэтому эмиссионные мессбауэровские



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (*a*),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (*b*),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*c*) и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (*d*) при 4.2 K.

спектры  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  отвечает одному состоянию центра  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Y и La. Некубическая симметрия локального окружения атомов Y и La объясняет появление спектра в виде квадрупольного триплета.

**Таблица 1.** Экспериментальные параметры ЯКВ в узлах решеток  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $YBa_2Cu_3O_6$  и  $Cu_2O$

Соединение	Узел	Зонд	Метод	$C_{exp}, MHz$	$\eta_{exp}$	$z$ -ось тензора ГЭП	Ссылка
$YBa_2Cu_3O_7$	Y	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Ga(^{67}Zn)$	-2.2(3)	0.8(1)	$c$	[*]
	Ba	$^{137}Ba$	ЯМР/ЯКР $^{137}Ba$	56.4(1)	0.94(2)	$c$	[6]
	Cu(1)	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	+20.1(3)	0.95(3)		[*]
	Cu(2)	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	+11.8(3)	$\leq 0.2$		[*]
	O(1)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	7.3(1)	0.32(2)	$c$	[2]
	O(2)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	6.4(1)	0.24(2)	$b$	[2]
	O(3)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	6.6(1)	0.21(2)	$a$	[2]
O(4)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	10.9(1)	0.41(2)	$b$	[2]	
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	La, Sr	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	-2.7(2)	$\leq 0.2$		[*]
	Cu	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	11.4(5)	$\leq 0.2$		[*]
	O(1)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	1.33(5)	0.0		[3]
	O(2)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	4.6(1)	0.36(2)		[3]
$YBa_2Cu_3O_6$	Cu(1)	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	-23.5(3)	$\leq 0.2$		[*]
	Ba	$^{137}Ba$	ЯМР/ЯКР $^{137}Ba$	80.3(1)	0		[20]
$Cu_2O$	Cu	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	-22.0(3)	$\leq 0.2$		[*]

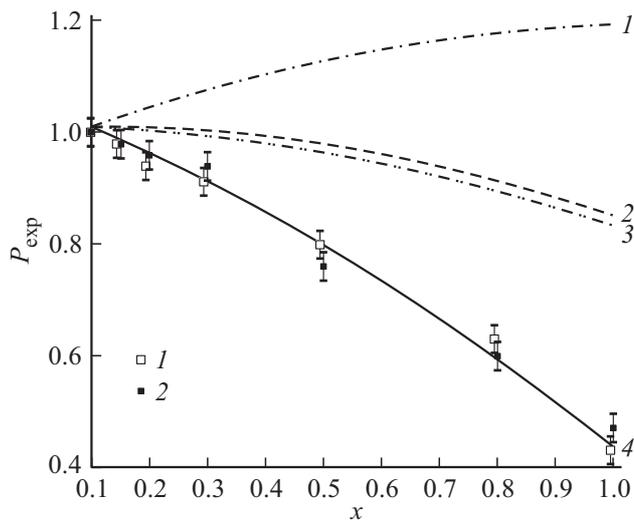
Примечание. \* — результаты настоящей работы.

Мессбауэровские спектры образцов  $La_{2-x}Sr_xCuO_4 : ^{57}Co$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4 : ^{155}Eu$  представляют собой квадрупольные дублеты, изомерный сдвиг которых отвечает трехвалентным атомам железа и европия и их следует отнести к центрам  $^{57m}Fe^{3+}$  в узлах меди и  $^{155}Ga$  в узлах лантана.

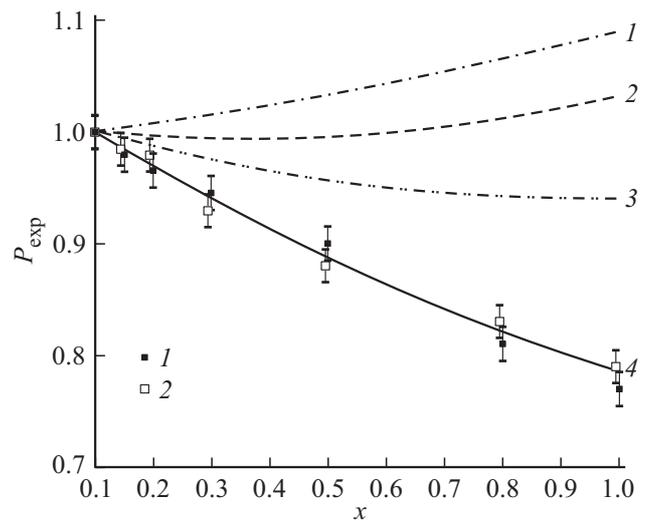
**3.2. Определение коэффициента  $\alpha_{Zn} = eQZn \times (1 - \gamma_{Zn})$  для зонда  $^{67}Zn^{2+}$ .** Для определения эффективных зарядов атомов в решетках  $YBa_2Cu_3O_7$

и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  нами были определены величины  $\alpha_{Zn}$  для зонда  $^{67}Zn^{2+}$  путем сравнения экспериментальных величин  $C_{exp}$  и расчетных величин  $V_{zz}$  для узлов меди в кристаллических решетках  $Cu_2O$  и  $YBa_2Cu_3O_6$ .

Если принять модели распределения зарядов по узлам указанных решеток соответствующих стандартным валентным состояниям всех атомов (т.е.  $Cu_2^+O_2^{2-}$  и  $Y^{3+}Ba_2^+Cu(1)^+Cu(2)_2^+O_6^{2-}$ ), то расчет узлов меди в  $Cu_2O$  дает  $V_{zz} = -1.093 \text{ e/\AA}^3$  и для уз-



**Рис. 3.** Зависимости  $P_{exp}$  от  $x$  для  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  для узлов меди: (1) дырка находится в подрешетке меди; (2) дырка находится в подрешетке O(1); (3) дырка находится в подрешетке O(2); (4) дырка распределена между подрешетками O(1) и O(2); светлые и заливные квадраты — экспериментальные данные ЭМС на изотопах  $^{57}Co(^{57m}Fe)$  (1) и  $^{67}Cu(^{67}Zn)$  (2).



**Рис. 4.** Зависимости  $P_{exp}$  от  $x$  для  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  для узлов лантана: 1 — дырка локализована в позициях Cu; 2 — дырка локализована в позициях O(1); 3 — дырка локализована в позициях O(2); 4 — дырка локализована в позициях O(1) и O(2); светлые и заливные квадраты — экспериментальные данные на изотопах  $^{67}Ga(^{67}Zn)$  (1) и  $^{155}Eu(^{155}Gd)$  (2).

лов Cu(1) в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$   $V_{zz} = -1.253 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Это приводит к величинам  $\alpha_{\text{Zn}}$ , равным  $20.1(3) \text{ MHz} \cdot \text{\AA}^3/\text{e}$  и  $18.8(3) \text{ MHz} \cdot \text{\AA}^3/\text{e}$  для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$  и в узлах Cu(1) решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  соответственно. Таким образом, коэффициенты  $\alpha_{\text{Zn}}$  несколько различаются ( $\pm 3.3\%$  относительно среднего значения) при замещении зондом  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  одновалентной меди в различных кристаллических решетках. Для дальнейших расчетов мы приняли значение  $\alpha_{\text{Zn}} = 20.1(3) \text{ MHz} \cdot \text{\AA}^3/\text{e}$ , т.к. оно получено в предположении только о зарядах кислорода в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (вклад в тензор ГЭП в узлах меди от подрешетки меди отсутствует), а для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  требуется задать заряды еще четырех катионов.

**3.3. Определение эффективных зарядов атомов решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .** Для определения эффективных зарядов восьми атомов решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  использовались данные ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ), а также данные ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$  [2] (поскольку в [7] было показано, что в узлах O(1) и O(2) зонды кислорода можно считать кристаллическими).

Для определения восьми эффективных зарядов предлагается составить систему восьми уравнений [21]:

$$e_1 + 2e_2 + e_3 + 2e_4 + 2e_5 + 2e_6 + 2e_7 + e_8 = 0, \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{Zn}} \sum_{k=1}^{k=8} e_k G_{zzk1} = C_1, \quad (5)$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} y_k [G_{zzk3} - P_{34} G_{zzk4}] = 0, \quad \text{где } P_{34} = C_3/C_4, \quad (6)$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k [G_{zzk5} - P_{56} G_{zzk6}] = 0, \quad \text{где } P_{56} = C_5/C_6, \quad (7)$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k [G_{xxkl} - G_{yykl} - \eta_l G_{zzkl}] = 0, \quad \text{где } l = 3, 4, 5, 6. \quad (8)$$

Неопределенность знака постоянной квадрупольного взаимодействия для зонда  $^{17}\text{O}$  требует подстановки в уравнение (7) величин  $P_{56}$  как с положительным, так и с отрицательным знаком. Как не имеющие физического смысла были отброшены решения с отрицательными зарядами катионов или положительными зарядами анионов.

Все полученные эффективные заряды атомов с использованием данных табл. 1 и  $\alpha_{\text{Zn}} = 20.1 \text{ MHz} \cdot \text{\AA}^3/\text{e}$  отвечают пониженному заряду атомов цепочечного кислорода O(4) и заметному отклонению от стандартного значения заряда для атомов планарного кислорода O(3), что может быть интерпретировано как существование дырки в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями O(4) и O(3). В качестве примера приведем распределение зарядов

**Таблица 2.** Компоненты тензоров решеточных ГЭП для узлов кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (модель А)

Узел	$V_{aa}, \text{ e}/\text{\AA}^3$	$V_{bb}, \text{ e}/\text{\AA}^3$	$V_{cc}, \text{ e}/\text{\AA}^3$	$\eta_{\text{лат}}$
Y	0.006	0.107	-0.113	0.89
Ba	-0.118	-0.003	0.121	0.94
Cu(1)	0.982	-0.036	-0.946	0.97
Cu(2)	-0.263	-0.324	0.587	0.10
O(1)	-0.158	-0.331	0.489	0.35
O(2)	-0.153	0.385	-0.232	0.21
O(3)	0.439	-0.206	-0.233	0.06
O(4)	-0.086	0.575	-0.489	0.70

атомов, полученное при использовании экспериментальных величин из табл. 1 и структурных данных [13,17]:

$$\text{Y}^{3+} \text{Ba}_2^{2+} \text{Cu}(1)^{2+} \text{Cu}(2)_2^{2+} \text{O}(1)_2^{2-} \text{O}(2)_2^{2-} \text{O}(3)_2^{1.85-} \text{O}^{1.3-}. \quad (A)$$

Для всех полученных моделей зарядового распределения расчетные параметры тензоров решеточного ГЭП оказываются близкими для структурных данных [13] и [17], и для модели А эти величины сведены в табл. 2.

Отметим, что величины эффективных зарядов зависят от температуры определения структурных параметров, а также различаются при использовании структурных данных разных авторов [13,15–18]. Однако отклонения зарядов всех атомов, кроме O(4) и O(3), от стандартных степеней окисления относительно малы, и, варьируя значения экспериментальных величин из табл. 1 в пределах их погрешностей, можно получить заряды, достаточно близкие к стандартным степеням окисления.

Полученные модели зарядового распределения можно использовать для интерпретации данных ЯМР/ЯКР на изотопе  $^{137}\text{Ba}$ , для которого были найдены значения  $C_{\text{exp}}$ ,  $\eta_{\text{exp}}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [20] и в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [6] (см. табл. 1). В приближении точечных зарядов параметры тензора решеточного ГЭП в узлах Ba для модели  $\text{Y}^{3+} \text{Ba}_2^{2+} \text{Cu}(1)^+ \text{Cu}(2)_2^{2+} \text{O}_6^{2-}$  было получено  $V_{zz} = 0.1572 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $\eta = 0$ , а также были определены значения  $V_{zz}$  и  $\eta$  для узлов бария в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (см. табл. 2). В итоге, значения коэффициента  $\alpha_{\text{Ba}} = eQ(1 - \gamma)$  для зонда  $^{137}\text{Ba}^{2+}$  оказались равными  $509 \text{ MHz} \cdot \text{e}/\text{\AA}^3$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и  $466 \text{ MHz} \cdot \text{e}/\text{\AA}^3$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Эти значения различаются на  $\pm 4.4\%$  относительно среднего значения.

Для сопоставления расчетных и экспериментальных результатов в узлах Y можно воспользоваться данными мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{155}\text{Gd}$  в соединении  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (в этом соединении узлы Gd являются аналогами узлов Y в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) [22]. Для кристаллического зонда  $^{155}\text{Gd}^{3+}$  было получено:  $z \parallel c$  и  $U_{zz} < 0$ , что находится в согласии с результатами расчетов методом точечных зарядов. Расчетные (методом точечных зарядов) и экспериментальные параметры

асимметрии тензора ГЭП также находятся в удовлетворительном согласии.

**3.4. Эффективные заряды атомов решеток твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .** Для определения эффективных зарядов атомов кристаллических решеток  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  необходимо составить систему четырех уравнений. Использование данных ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) позволяет сформировать три уравнения:

$$2e_1 + e_2 + 2e_3 + 2e_4 = 0, \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{Zn}} \sum_{k=1}^{k=4} e_k G_{zzk1} = C_1, \quad (10)$$

$$\alpha_{\text{Zn}} \sum_{k=1}^{k=4} e_k G_{zzk2} = 0. \quad (11)$$

Для формирования четвертого уравнения мы воспользовались данными ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$  для состава  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  [3] (см. табл. 1). Естественно, возникает вопрос, какой кислород (апикальный или планарный) рассматривать в качестве кристаллического зонда. В связи с этим отметим, что для решетки  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  главные оси тензоров решеточного ГЭП для всех узлов совпадают с кристаллографической осью  $c$ , и все тензоры аксиально-симметричны. С другой стороны, согласно данным ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$ , параметр асимметрии тензора ГЭП для узлов планарного кислорода отличен от нуля (см. табл. 1), что, очевидно, свидетельствует о валентном вкладе в суммарный ГЭП. Иными словами, кристаллическим зондом может быть центр апикального кислорода и, следовательно, четвертым уравнением может служить уравнение для рассчитанной главной компоненты тензора ГЭП и экспериментальной постоянной квадрупольного взаимодействия зонда  $^{17}\text{O}$  в узлах  $\text{O}(1)$  решетки  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

$$\alpha_0 = \sum_{k=1}^{k=4} e_k G_{zzk3} = 0, \quad (12)$$

где величина  $\alpha_0 = 14.9\text{MHz} \cdot \text{AA}^3/\text{e}$  была определена путем сравнения экспериментального значения постоянной квадрупольного взаимодействия в узлах  $\text{O}(1)$  решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (данные ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$  [2], см. табл. 1) и расчетного значения  $V_{zz5}$  для модели (А) (см. табл. 2).

Эффективные заряды атомов решетки  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , полученные с использованием данных табл. 1 и величин  $\alpha_{\text{Zn}} = 20.1\text{MHz} \cdot \text{AA}^3/\text{e}$  и  $\alpha_0 = 14.9\text{MHz} \cdot \text{AA}^3/\text{e}$ , отвечают пониженному заряду атомов планарного кислорода, что является следствием локализации дырки в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями  $\text{O}(2)$ . Отклонения зарядов всех атомов, кроме планарного кислорода, от стандартных степеней окисления относительно малы, и, варьируя значения экспериментальных величин

из табл. 1 в пределах их погрешностей, можно получить заряды, отвечающие стандартным степеням окисления

$$(\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15})^{2.925+} \text{Cu}^{2+} \text{O}(1)_2^{2-} (2)_2^{1.925-}. \quad (B)$$

Подтверждение предложенной модели пространственного распределения электронных дефектов в решетке  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  может быть получено в результате совместного анализа результатов расчетных зависимостей  $P(x)$  (здесь  $P = [V_{zz}]_x/[V_{zz}]_x = 0.1$ ) и экспериментальных зависимостей  $P_{\text{exp}}(x)$  (здесь  $P_{\text{exp}} = [eQU_{zz}]_x/[eQU_{zz}]_{x=0}$ ) в катионных узлах решеток  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1-1.0$ ), полученных с использованием ЭМС на изотопах  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ),  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{155}\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Gd}$ ). Зависимости  $P(x)$  для узлов меди и лантана приведены на рис. 3 и 4, причем расчет проведен для четырех моделей: (1) дырка находится в подрешетке меди; (2) дырка находится в подрешетке апикального кислорода; (3) дырка находится в подрешетке планарного кислорода; (4) дырка распределена между подрешетками апикального и планарного кислорода. К данным, соответствующим  $x \geq 0.4$ , следует относиться с некоторой осторожностью, поскольку для этих составов наблюдалась примесь второй фазы [12]. Однако в измеренных нами мессбауэровских спектрах дополнительных линий не было обнаружено.

Зависимости  $P(x)$  для всех узлов описываются квадратичными полиномами, что отличается от данных авторов [12], которые в области составов от  $x = 0$  до  $x = 0.3$  получили линейные зависимости. Как видно из рис. 3 и 4, уменьшение величины  $eQU_{zz}$  в узлах меди и лантана с ростом  $x$  для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ,  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$  и  $^{155}\text{Gd}^{3+}$  может быть количественно объяснено, если дырка локализуется преимущественно в позициях планарного кислорода.

## 4. Заключение

Эффективные заряды всех атомов решеток сверхпроводящих керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , определенные методом сравнения рассчитанных (в рамках модели точечных зарядов) и экспериментальных (методы ЭМС и ЯМР) параметров ядерного квадрупольного взаимодействия соответствуют стандартным степеням окисления атомов. Исключение составляют лишь атомы цепочечного  $\text{O}(1)$  и планарного  $\text{O}(3)$  кислорода в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и атомы планарного  $\text{O}(2)$  кислорода в решетке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , пониженный заряд которых объясняется локализацией в соответствующих подрешетках дырки. Подтверждение предложенных моделей пространственного распределения электронных дефектов в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  получено в результате анализа данных ЯМР на изотопе  $^{137}\text{Ba}$ , а в решетках  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1-1.0$ ) — в результате совместного анализа зависимостей  $[V_{zz}]_x/[V_{zz}]_x = 0.1$  и  $[eQU_{zz}]_x/[eQU_{zz}]_{x=0}$  с использованием данных ЭМС на изотопах  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ),  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{155}\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Gd}$ ).

## Список литературы

- [1] К.В. Мицен, О.М. Иваненко. УФН. **187**, 431 (2017).
- [2] M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Heffner, Z. Fisk, K.C. Ott, J.D. Thompson. Phys. Rev. Lett. **63**, 1865 (1989).
- [3] K. Ishida, Y. Kitaoka, G.J. Zheng. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1516 (1991).
- [4] Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, Y. Ueda. J. Magn. Magn. Mater. **310**, 517 (2007).
- [5] S.-H. Baek, A. Erb, B. Büchner. Phys. Rev. B **96**, 094519 (2017).
- [6] J. Shore, S. Yang, J. Haase, D. Schwartz, E. Oldfield. Phys. Rev. B **96**, 595 (1992).
- [7] N. Seregin, A. Marchenko, P. Seregin. Emission Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors. Verlag: LAP Lambert. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken (2015). 325 p.
- [8] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha. Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [9] J. Yu, A.J. Freeman, R. Podloucky, P. Herzig, P. Weinberger. Phys. Rev. B **43**, 532 (1991).
- [10] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha. Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [11] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, А.В. Марченко, П.П. Серегин. ФТТ **51**, 2094 (2009).
- [12] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. Письма в ЖТФ **34**, 79 (2008).
- [13] K. Ivon, M. Francois. Z. Physik. B: Condens. Matter. **76**, 413 (1989).
- [14] A.F. Wells. Structural inorganic chemistry. Oxford (1984). 1120 p.
- [15] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A. Kewat, J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio, P. Fischer. Solid State Commun. **66**, 1117 (1988).
- [16] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tourmier. Europhys. Lett. **3**, 1301 (1987).
- [17] J. Konstantinovic, G. Parette, Z. Djordjevic, A. Menelle. Solid State Commun. **70**, 163 (1989).
- [18] Y. Le Page, T. Siegrist, S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, S.M. Zahurak, J.V. Waszczak, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon, G.W. Hull, L.H. Greene. Phys. Rev. B **36**, 3617 (1987).
- [19] J.M. Tarascon, L.H. Greene. Science **236**, 1373 (1987).
- [20] A. Lombardi, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann. Phys. Rev. B **53**, 14268 (1996).
- [21] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, А.В. Марченко, П.П. Серегин, А.В. Шалденкова. Письма в ЖТФ **43**, 102 (2017).
- [22] G. Wortmann, A. Kolodziejczyk, M. Bergold, G. Stadermann, C.T. Simmons, G. Kaindl. Mössbauer studies of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  type high-Tc superconductors. Hyperfine Interact **50**, 555 (1989).

Редактор К.В. Емцев