ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ В РЕШЕТКАХ La_{2-x}Sr_xCuO₄, Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ И YBa₂Cu₃O_{7-x}

На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического градиента электрического поля показано, что дырки, появляющиеся в результате замещения La^{3+} на Sr^{2+} в решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди, тогда как электроны, появляющиеся в решетке $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ за счет замещения ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , локализованы в подрешетке меди. Аналогично показано что дырки в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ локализованы вокруг ионов Си в CuO_3 -цепочках на ионах кислорода. Эти результаты находятся в согласии с моделью, предполагающей, что механизмом, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией.

G. Bordovsky, A. Marchenko, P. Seregin, A. Saifulina

TWO-ELECTRONIC CENTERS WITH NEGATIVE CORRELATION ENERGY IN LATTICES La_{2-x}Sr_xCuO₄, Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ AND YBa₂Cu₃O_{7-x}

On the basis of comparison of experimental and calculated parameters of the tenzor of the lattice electric field gradient, it is shown that the holes appearing as a result of replacing La^{3+} with Sr^{2+} in the lattice $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, are localized mainly on the atoms of oxygen which are on the plane with atoms of copper whereas electrons appearing in the lattice $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ due to the replacement of ions Nd^{3+} with Ce^{4+} are localized in the sublattice of copper. Similarly, it is shown, that the holes in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ are localized around the ions Cu in CuO₃-chains on ions of oxygen. These results are in the consent with the model assuming that the mechanism responsible for high-temperature superconductivity is the interaction of electrons with the two-nuclear two-electronic centers with negative correlation energy.

Согласно зонной теории типичные представители высокотемпературных сверхпроводников (La_{2-x}Sr_xCuO₄, Nd_{2-x}Ce_xCuO₄, RBa₂Cu₃O_{7-x} (R — редкоземельный металл)) должны быть металлами. Однако указанные соединения являются диэлектриками. Это объясняется сильными электронными корреляциями на ионе меди, препятствующими нахождению двух электронов на меди, а электронный спектр диэлектрических фаз в окрестности уровня Ферми может быть ап-

проксимирован моделью диэлектрика, в котором щель связана с переносом заряда. Величина щели в рамках ионной модели определяется вторым ионизационным потенциалом меди, электроотрицательностью кислорода по отношению к образованию O^{2^-} и разностью электростатической энергии Маделунга между двумя конфигурациями, в одной из которых данные ионы меди и кислорода находятся в состоянии Cu^{2^+} и O^{2^-} , а в другой — в состояниях Cu^+ и O^- . Баланс между этими тремя величинами можно изменить путем гетеровалентного допирования. При этом добавление как электронов (на орбитали меди), так и дырок (на орбитали кислорода) приводит к уменьшению разности электростатической энергии Маделунга и соответственно к понижению величины щели. При некоторой критической концентрации x_c щель обращается в нуль по всему кристали, и вещество становится обычным металлом.

Однако, как считают авторы [1], в сверхпроводниковых соединениях типа $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ и $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ переход от диэлектрика к металлу предварительно претерпевает особую стадию, когда в некотором диапазоне концентраций $x_0 < x < x_c$ становятся возможными локальные двухэлектронные переходы с ионов кислорода на некоторые пары соседних катионов меди, в то время как одноэлектронные переходы еще запрещены и, таким образом, пара соседних катионов меди представляет собой двухэлектронный центр с отрицательной корреляционной энергией (U⁻-центр). Авторы данной модели предполагают, что при достаточно низких температурах допированные дырки в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ жестко локализованы вокруг ионов Cu на четырех атомах кислорода, принадлежащих кислородному октаэдру, допированные дырки в $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ жестко локализованы вокруг ионов Cu в CuO₃-цепочках на ионах кислорода, а электроны в $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ жестко локализованы на ионах меди.

Справедливость предположения о локализации дырок в подрешетках кислорода и электронов в подрешетке меди может быть проверена путем сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. В результате такого сравнения оказывается возможным измерить эффективные заряды атомов, а отклонение зарядов от стандартных значений дает возможность судить о пространственном распределении электронов и дырок.

Перспективным методом экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия на «кристаллических» зондах т. е. зондах, ГЭП на ядрах которых возникает преимущественно за счет ионов кристаллической решетки [2]. В частности, для решеток La_{2-x}Sr_xCuO₄, Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ и RBa₂Cu₃O_{7-x} следует использовать эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопах ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) и ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn). Схемы распада радиоактивных изотопов ⁶⁷Cu и ⁶⁷Ga приведены на рис. 1, и видно, что при легировании указанных соединений изотопом ⁶⁷Cu кристаллический зонд ⁶⁷Zn²⁺ после распада ⁶⁷Cu оказывается в медных узлах решеток, а при легировании указанных соединений изотопом ⁶⁷Ga кристаллический зонд ⁶⁷Zn²⁺ после распада ⁶⁷Ga оказывается в узлах редкоземельного металла.

Методика эксперимента. Мессбауэровские источники готовились методом диффузии изотопов 67 Си и 67 Ga в готовые керамики La_{2-x}Sr_xCuO₄,



Рис. 1. Схемы распада радиоактивных изотопов ⁶⁷Си и ⁶⁷Ga

Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ и RBa₂Cu₃O_{7-x} (R = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm) при температурах 500–650 °C в течение двух часов в атмосфере кислорода. Все исходные образцы были однофазными. Для керамик La_{2-x}Sr_xCuO₄ при x = 0,1; 0,15; 0,20; 0,30 получены температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c = 25; 37; 27 < 4,2 К. Для керамик Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ состав с x = 0 не переходил в сверхпроводящее состояние вплоть до 4,2 К, а для состава с x = 0,15 получено значение T_c = 22 К. Для соединений KBa₂Cu₃O_{7-ч} получены значения T_c ~ 90 К Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин T_c.

Изотопы ⁶⁷Cu и ⁶⁷Ga получали по реакциям ⁶⁷Zn(n,p)⁶⁷Cu и ⁶⁷Zn(p,n)⁶⁷Ga с последующим выделением безносительных препаратов материнских изотопов методом «сухой» химии [3]. Выделение основывалось на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов. С этой целью облученная мишень помещалась в эвакуированную (~ 10^{-2} мм. рт. ст.) кварцевую ампулу и ее конец, содержащий мишень, нагревали два часа при 900 К в трубчатой печи. Весь металлический цинк перегоняется в холодную часть ампулы, а ~ 95% атомов ⁶⁷Ga и ⁶⁷Cu оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы на расстоянии ~ 80 мм от слоя перегнанного металлического цинка. Безносительный препарат ⁶⁷Ga и ⁶⁷Cu смывали раствором азотной кислоты. В использованной схеме отсутствует как стадия растворения облученной мишени, так и многие другие процедуры «мокрой химии». Это существенно убыстряет процесс выделения, что имеет принципиальное значение при работе с радиоактивными короткоживущими изотопами.

Мессбауэровские спектры ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) и ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn) снимались со стандартным поглотителем ZnS (поверхностная плотность по изотопу ⁶⁷Zn составляла 1000 мг/см²) при 4,2 К в стеклянном криостате, окруженным последовательно вакуумной и азотной рубашками, причем допплеровский модулятор, источник и поглотитель находились в жидком гелии.

Экспериментальные результаты.

В решетках La_{2-x}Sr_xCuO₄ и Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ атомы редкоземельного металла (а также замещающих их допантов) и меди занимают единственные позиции, тогда как атомы кислорода занимают две равнозаселенные неэквивалентные

позиции O(1) и O(2). В соответствии с этим эмиссионные мессбауэровские спектры 67 Cu(67 Zn) и 67 Ga(67 Zn) керамик La_{2-x}Sr_xCuO₄ и Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие единственному состоянию дочерних атомов 67 Zn²⁺ как в узлах меди, так и в узлах редкоземельного металла (см. табл. 1).

Соединение	Узел	eQU _{zz} , мкм/с	η
La _{1,9} Sr _{0,1} CuO ₄	Cu	155,4	≤0,2
	La	-36,5	≤0,2
$La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$	Cu	152,8	≤0,2
	La	-35,9	≤0,2
La _{1,8} Sr _{0,2} CuO ₄	Cu	148,4	≤0,2
	La	-35,2	≤0,2
La _{1,75} Sr _{0,25} CuO ₄	Cu	147,5	≤0,2
	La	-34,5	≤0,2
La _{1,7} Sr _{0,3} CuO ₄	Cu	142,2	≤0,2
	La	-34,5	≤0,2
Nd _{1,85} Ce _{0,15} CuO ₄	Cu	206,0	≤0,2
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,9}	Cu(1)	267,4	0,95
	Cu(2)	157,1	≤0,2
	Y	-26,6	0,71
Погрешности		±1,5	$\pm 0,05$

Параметры мессбауэровских спектров ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) и ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn)

Таблица 1

В решетках RBa₂Cu₃O_{7-х} атомы R занимают единственную позицию, атомы меди занимают две структурно-неэквивалентные позиции Cu(1) и Cu(2), причем их заселенности относятся как 1:2, а атомы кислорода занимают четыре неэквивалентные позиции O(1), O(2), O(3) и O(4), заселенные как 2:2:2:1. В соответствии с этим эмиссионные мессбауэровские спектры ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) керамик RBa₂Cu₃O_{7-х} представляли собой наложение двух квадрупольных триплетов (триплет меньшей интенсивности был отнесен к центрам ⁶⁷Zn²⁺ в узлах Cu(1), триплет с большей интенсивностью — к центрами ⁶⁷Zn²⁺ в узлах Cu(1)), а спектр ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn) отвечал единственному состоянию центра ⁶⁷Zn²⁺ в узлах R (см. табл. 1).

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

$$V_{pp} = \sum_{k} e_{k}^{*} \sum_{i} \frac{1}{r_{ki}^{3}} [\frac{3p_{ki}^{2}}{r_{ki}^{2}} - 1] = \sum_{k} e_{k}^{*} G_{ppk};$$

$$V_{pq} = \sum_{k} e_{k}^{*} \sum_{i} \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^{5}} = \sum_{k} e_{k}^{*} G_{pqk},$$
(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 ki-иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы G_{ppk} и G_{pqk} подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиусом 30 Å (больший радиус суммирования не давал изменения в результатах).

Решетки $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ и $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток: $(La_{2-x}Sr_x)CuO(1)_2O(2)_2$, $(Nd_{2-x}Ce_x)CuO(1)_2O(2)_2$ и $RBa_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)$. Положения атомов в элементарной ячейке и постоянные решеток задавались согласно работе [4]. В уравнении (1) для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ атомам приписаны индексы: (La,Sr) k = 1, Cu - k = 2, O(1) - k = 3, O(2) - k = 4; для $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ атомам приписаны индексы: Nd(Ce) k = 1, Cu - k = 2, O(1) - k = 3, O(2) - k = 4; для $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ атомам приписаны индексы: R - k = 1, Ba - k = 2, Cu(1) - k = 3, Cu(2) - k = 4, O(1) - k = 5, O(2) - k = 6, O(3) - k = 7, O(4) - k = 8.

Обсуждение экспериментальных результатов.

 $Kерамики La_{2-x}Sr_xCuO_4.$

Экспериментальные мессбауэровские спектры позволяют определить для зонда постоянную квадрупольного взаимодействия е QU_{zz} и параметр асиммет-

рии $\eta = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{zz}}$ (здесь еQ — квадрупольный момент ядра зонда, U_{xx} , U_{yy} , U_{zz}

– компоненты тензора суммарного ГЭП). В общем случае суммарный ГЭП на ядрах создается как ионами решетки (V_{zz}), так и валентными электронами атома-зонда (W_{zz}):

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R_0)W_{zz}$$
, (2)

(здесь γ , R_o — коэффициенты Штернхеймера зонда). Поскольку для зонда ⁶⁷Zn²⁺ практически отсутствует вклад в ГЭП от валентных электронов, то экспериментальные мессбауэровские спектры ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) и ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn) позволяют определить

величину C = eQV_{zz}(1 – γ) и параметр асимметрии $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ (здесь eQ —

квадрупольный момент ядра ⁶⁷Zn, γ — коэффициент Штернхеймера для иона Zn²⁺). Однако использование модели точечных зарядов позволяет рассчитать лишь компоненты тензора кристаллического ГЭП и параметр асимметрии. Поскольку отсутствуют надежные данные по величинам еQ и γ для зонда ⁶⁷Zn²⁺, то для керамики La_{2-x}Sr_xCuO₄ мы воспользовались сравнением отношений $P = \frac{C(x)}{C(x=0,1)}$ и $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0,1)}$, поскольку указанные отношения не должны

зависеть от коэффициента Штернхеймера и квадрупольного момента ⁶⁷Zn [здесь C(x), $V_{zz}(x)$ и C(x = 0,1), $V_{zz}(x = 0,1)$ обозначают соответствующие величины для керамики $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ с текущим значением x и x = 0,1]. На рис. 2, a приведены зависимости p(x) для узлов меди, а на рис. 2, b — для узлов лантана. Расчет V_{zz} был проведен для четырех моделей: 1 — дырка находится в подрешетке меди; 2 — дырка находится в подрешетке O(1); 3 — дырка находится в подрешетками

O(1) и O(2). Как видно из рис. 2, уменьшение $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0,1)}$ с ростом *x* для центров Zn^{2+} в узлах меди и лантана может быть количественно объяснено, если

центров 2n в узлах меди и лантана может оыть количественно ооъяснено, если дырка преимущественно локализована в подрешетке атомов кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди. Это согласуется с предположением авторов [2] о локализации допированных дырок в СиО₂-плоскости на ионах кислорода, занимающих кристаллографические позиции O(2).



Рис. 2. Зависимости $p = \frac{V_{zz}(x)}{V_{zz}(x=0,1)}$ от *x* для узлов меди (*a*) и лантана (б)

решетки $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ для моделей (*1*-4), приведенных в тексте.

Точками представлены данные по величинам $P = \frac{C(x)}{C(x = 0,1)}$, полученные методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn)

Соединение $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$.

Существенно, что для зонда ${}^{67}Zn^{2+}$ в узлах меди соединения Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ наблюдается отличное от нуля квадрупольное взаимодействие: C=15,5 ± 0,5 МГц, $\eta < 0,2$. Это находится в явном противоречии с данными по антиферромагнитному резонансу (AФMP) и ядерному магнитному резонансу

(ЯМР) на ядрах ⁶³Си: спектры АФМР для $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ при x < 0,13 отвечают присутствию ядерного квадрупольного взаимодействия, тогда как для соединения $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ в спектре ЯМР отсутствуют эффекты квадрупольного взаимодействия [5].

Отсутствие эффектов квадрупольного взаимодействия в спектрах ЯМР 63 Си для керамики Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ может быть связано с перестроением локального окружения атомов меди. С этой целью расчет тензора ГЭП для узлов меди решетки Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ был проведен для трех моделей, различающихся местом локализации компенсирующего электрона, появляющегося при замещении ионов Nd³⁺ на Ce⁴⁺: заряд равномерно распределен по узлам меди (получено V_{zz} = 0,788 e/Å³, η = 0), заряд равномерно распределен по узлам O(1) (получено V_{zz} = 0,768 e/Å³, η = 0). Из этих данных следует, что значение V_{zz} лишь слабо зависит от конкретной модели распределения заряда атомных центров по узлам решетки, причем все эти значения близки к величине V_{zz} для решетки Nd³⁺₂Cu²⁺O²⁻₄. Иными словами, исчезновение эффектов квадрупольного взаимодействия в спектрах ЯМР ⁶³Си для керамики Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ нельзя объяснить перестроением локального окружения атомов меди или локализацией компенсирующего электрона в подрешетках O(1) и O(2).

Очевидно, для такого объяснения следует учесть, что, согласно соотношению (2), изменение электронной структуры центров меди при переходе от Nd₂CuO₄ к Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ должно приводить к изменению вклада в ГЭП от валентных электронов. Действительно, для центров Cu²⁺ суммарный ГЭП на ядрах ⁶³Cu создается как ионами решетки V_{zz}, так и валентных электронов атома-зонда различаются по знаку (в выражении (2) теперь Q — квадрупольный момент ядра ⁶³Cu; γ , R_o — коэффициенты Штернхеймера иона Cu²⁺). Следовательно, согласно соотношению (2), уменьшение eQU_{zz} для центров ⁶³Cu при переходе от Nd₂CuO₄ к Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ объясняется уменьшением вклада в ГЭП на ядрах ⁶³Cu от валентных электронов меди, т. е. следует предположить такое изменение электронной структуры меди, которое приведет к уменьшению валентного вклада в ГЭП на ядрах ⁶³Cu.

Мы провели количественную оценку изменения величины $eQ(1 - R_o)W_{zz}$ для центров меди при переходе от $Nd_2CuO_4 \kappa Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (использовалась модель, когда заряд равномерно распределен по узлам меди, Q = -0,211 барн, $\gamma = -25$). Для решетки Nd_2CuO_4 мы получили $eQ(1 - \gamma)V_{zz} = -162,5$ МГц, и поскольку из спектров $A\Phi MP^{63}Cu$ керамики Nd_2CuO_4 получено $|eQU_{zz}| = 28,2$ МГц [5], то имеем $eQ(1 - R_o)W_{zz} = +190,7$ МГц. Для решетки $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ мы получили для $eQ(1 - \gamma)V_{zz} = -162,1$ МГц, и поскольку из спектров $SMP^{63}Cu$ для керамики $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ получено $eQU_{zz} = 0,0$ МГц [5], то имеем для $eQ(1 - R_o)W_{zz} = +162,1$ МГц. Таким образом, переход от $Nd_2CuO_4 \kappa Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ сопровождается уменьшением вклада в ГЭП на ядрах ⁶³Cu от валентных электронов на 28,6 МГц. C другой стороны, ожидаемое уменьшение валентного вклада из-за изменения электронной структуры меди от $3d^9$ (в Nd_2CuO_4) до $3d^{9,15}$ (в $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$) составляет 28,6 МГц (одна дырка на 3d оболочке меди приводит к $|eQ(1 - R_o)W_{zz}| = 197$ МГц [6]). Это совпадает со значением 28,6 МГц, полученным из данных ЯМР ⁶³Cu.

Соединение ҮВа₂Си₃О_{7-х}.

Для определения зарядов атомов в решетке YBa₂Cu₃O_{7-х} мы воспользовались тем обстоятельством, что параметры тензора ГЭП определены нами для двух структурно-неэквивалентных узлов меди. Очевидно, для одной решетки

отношение $P_{34} = \frac{eQU_{zz3}}{eQU_{zz4}}$ не должно зависеть от коэффициента Штернхеймера и

квадрупольного момента ⁶⁷Zn [здесь Q — квадрупольный момент ядра ⁶⁷Zn, индексы 3 и 4 соответствуют центрам ⁶⁷Zn²⁺ в узлах Cu(1) и Cu(2)]. Экспериментально определяемый параметр P₃₄ следует сравнивать с расчетным параметром

$$\mathbf{p}_{34} = \frac{\mathbf{V}_{zz3}}{\mathbf{V}_{zz4}}.$$

Таким образом, для определения зарядов атомов решетки YBa₂Cu₃O_{7-х} можно составить систему уравнений:

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_{k}^{*} \left[G_{zzk3} - P_{34}G_{zzk4} \right] = 0;$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_{k}^{*} \left[G_{xxk3} - G_{yyk3} - \eta_{3}G_{zzk3} \right] = 0;$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_{k}^{*} \left[G_{xxk4} - G_{yyk4} - \eta_{4}G_{zzk4} \right] = 0;$$

$$e_{1}^{*} + 2e_{2}^{*} + e_{3}^{*} + 2e_{4}^{*} + 2e_{5}^{*} + 2e_{6}^{*} + 2e_{7}^{*} + e_{8}^{*} = 0$$
(3)

[здесь индексы 1, 2, 5, 6, 7 и 8 соответствуют атомам Y, Ba, O(1), O(2), O(3) и O(4)]. Эти уравнения — однородные, и поэтому возможно определить заряды атомов лишь в единицах заряда одного из них. В качестве такого заряда был выбран заряд ионов Y, который принимался равным +3. Эффективные заряды e_k^* дают представление о валентных состояниях атомов решетки и об отклонениях от стандартных валентных состояний.

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, на изотопе ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) для YBa₂Cu₃O_{7-х} имеем: P₃₄ = 1,70, $\eta_3 = 0,95$, $\eta_4 \le 0,2$ (см. табл. 1). Этих данных и результатов наших расчетов тензора кристаллического ГЭП достаточно, чтобы вычислить коэффициенты в уравнениях системы (3). При этом надо иметь в виду, что для узлов Cu(2) **z** ось тензора кристаллического ГЭП должна совпадать с кристаллографической осью **c** и, согласно нашим измерениям, V_{zz4} > 0. Для узлов Cu(1) можно выделить две области, в которых выполняется экспериментальное условие $\eta_3 \approx 1$: область А вблизи $e^*_5/e^*_8 \approx 0,5$ (где V_{bb3} = 0) и область В вблизи $e^*_5/e^*_8 \approx 2,0$ (где V_{cc3} = 0), но в обеих областях **z** ось тензора кристаллического ГЭП совпадает с кристаллографической осью **a**.

Поскольку уравнений системы (3) недостаточно для определения зарядов атомов семи подрешеток YBa₂Cu₃O_{7-х}, поэтому мы сделали ряд допущений относительно зарядов катионов: отношение зарядов атомов Y и Ba равно 3:2 (это следует из традиционных представлений о валентных состояниях иттрия и

бария); заряды атомов Ва и O(1) должны быть равны по абсолютной величине (для соблюдения электронейтральности слоев Ва-О в решетке); отношение зарядов Cu(1) и Cu(2) может варьироваться от 1:3 до 3:1 (в согласии с возможными валентными состояниями меди).

Примеры полученных таким образом решений (случай $e_3^* = e_4^*$) приведены в табл. 2 (модели A0 и B0).

Таблица 2

e*2	e*3	e [*] ₄	e [*] ₅	e [*] ₆	e*7	e* ₈	Модель
2,1	1,9	2,0	-2,1	-1,9	-1,8	-1,4	A0
2,0	2,0	2,0	-2,0	-2,0	-1,8	-1,4	Al
1,3	2,8	2,8	-1,4	-2,0	-1,8	-2,8	B0
3,2	1,6	1,5	-1,5	-2,0	-1,9	-3,0	B1

Эффективные заряды атомов решетки YBa₂Cu₃O_{7-x} [решение системы уравнений (3) и (4)]

Примечание. Заряд атомов Y принят равным +3 для моделей типа A и +2 — для моделей типа B; для моделей A(1) и A(2) использованы данные ЯМР ¹⁷О для узлов O(1) и O(2), а для модели B(1) — данные для узлов O(2) и O(4).

Анализ решения A0 показывает, что атомы O(1),O(2) и O(3) имеют эффективные заряды, соответствующие почти заполненным валентным оболочкам кислорода, т. е. ГЭП на ядрах ¹⁷О в узлах O(1),O(2) и O(3) создается ионами кристаллической решетки. Следовательно, система уравнений (3) для области A может быть дополнена тремя уравнениями, составленными для любой пары узлов O(1) и O(2),O(1) и O(3),O(2) и O(3):

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_{k}^{*} \left[G_{zzkl} - P_{lm} G_{zzkm} \right] = 0;$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_{k}^{*} \left[G_{xxkl} - G_{yykl} - \eta_{3l} G_{zzkl} \right] = 0;$$

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_{k}^{*} \left[G_{xxkm} - G_{yykm} - \eta_{m} G_{zzkm} \right] = 0,$$
(4)

где индексы l и m нумеруют узлы кислорода, к которым относятся данные ЯМР ¹⁷О [7], и могут иметь значения 5 и 6, 5 и 7, 6 и 7 для указанных выше пар узлов; η_m и η_l — экспериментальные значения параметров асимметрии тензора ГЭП;

 $P_{lm} = \frac{eQU_{zzl}}{eQU_{zzm}}$ — отношение экспериментальных констант квадрупольного

взаимодействия для ¹⁷О в соответствующих узлах.

Согласно модели B0, близкой к заполненной, может быть валентная оболочка ионов кислорода в узлах O(2), O(3) и O(4). Следовательно, для области B уравнения (4) могут быть записаны для пары узлов O(2) и O(3), O(2) и O(4), O(3) и O(4).

Таким образом, для определения семи неизвестных $(e_2^* - e_8^*)$ имеется система из семи уравнений (3) и (4) (заряд атомов Y принимается равным +3e). При вычислении коэффициентов этой системы учитывалось, что главные оси

тензоров кристаллического ГЭП для узлов O(1), O(2), O(3) и O(4), имеющих заполненные оболочки, должны совпадать с кристаллографическими осями **c**, **b**, **a**, **b** [7]. Поскольку ЯМР не дает ориентацию осей **x** и **y** тензора ГЭП, то мы произвольно выбрали их совпадающими с кристаллографическими осями **a** и **b**, **a** и **c**, **b** и **c**, **a** и **c** для узлов O(1), O(2), O(3) и O(4) соответственно. Произвол в выборе осей приводит к тому, что в уравнения (4) следует подставлять как положительные, так и отрицательные значения η_l и η_m . Аналогично неопределенность знака eQU_{zz} для ¹⁷O ведет к необходимости подставлять в уравнения (4) значения P_{lm} как с положительным, так и с отрицательным знаками.

Как не имеющие физического смысла мы отбрасывали решения, для которых получались отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов. В табл. 2 в качестве примера приведены результаты, полученные для случая положительных величин экспериментальных параметров. Обсуждавшаяся выше смена знаков для экспериментальных параметров, относящихся к центрам ¹⁷О, приводит к не имеющим физического смысла решениям. Результаты расчета тензора кристаллического ГЭП для узлов иттрия и бария решетки YBa₂Cu₃O_{7-х} приведены в табл. 3.

Таблица 3

Узел	Модель	V_{aa} , e/A^3	V_{bb} , e/A^3	V_{cc} , e/A^3
Y	A(2)	+0,02	+0,10	-0,12
Ba	A(2)	-0,12	-0,03	+0,15
Y	B(1)	-0,04	+0,02	+0,02
Ba	B(1)	-0,06	+0,17	-0,11

Тензор кристаллического ГЭП в узлах иттрия и бария решетки YBa₂Cu₃O₇

Критериями выбора между решениями типа A и B могут служить результаты наших исследований соединения RBa₂Cu₃O_{7-х} методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn) и результаты наших расчетов тензора кристаллического ГЭП в узлах R решеток RBa₂Cu₃O_{7-х}. В частности, на рис. 3 при-

ведены зависимости отношений $\frac{V_{zz}(R)}{V_{zz}(Tm)}$ для моделей A1 и B1 и отношений

 $\frac{eQU_{zz}(R)}{eQU_{zz}(Tm)}$ от радиуса r ионов R^{3+} для решеток RBa₂Cu₃O_{7-x} [здесь V_{zz}(R) и

 $V_{zz}(Tm)$ — главные компоненты тензора ГЭП в узлах R и Tm, полученные в результате расчетов в рамках модели точечных зарядов; $eQU_{zz}(R)$ и $eQU_{zz}(Tm)$ — постоянные квадрупольного взаимодействия в узлах R и Tm, полученные из данных по мессбауэровской спектроскопии на изотопе ${}^{67}Ga({}^{67}Zn)]$. Видно, что согласование экспериментальных и теоретических зависимостей возможно лишь для моделей типа A. На рис. 4 приведены также зависимости расчетных и экспериментальных величин параметра асимметрии для центров ${}^{67}Zn^{2+}$ в узлах R — только для моделей типа A достигается согласие расчетных и экспериментальных зависимостей.

Для соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ авторы работы [8] методом ЯМР ¹³⁷Ва для ориентированных образцов смогли установить, что **z**-ось тензора кристаллического ГЭП для узлов бария направлена по кристаллографической оси **c**. Как видно из табл. 3, этот вариант ориентации **z** оси тензора кристаллического ГЭП для узлов Ва реализуется только для моделей типа А (тогда как для моделей типа В **z** ось тензора ГЭП направлена по кристаллографической оси **b**).



Puc. 3. Зависимости от радиуса *r* ионов РЗМ отношения $\frac{V_{zz}(R)}{V_{zz}(Tm)}$

для моделей A1 (пунктирная кривая) и B1 (сплошная кривая). Точками представлены отношения $\frac{eQU_{zz}(R)}{eQU_{zz}(Tm)}$, полученные из мессбауэровских спектров ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn)



Рис. 4. Зависимости от радиуса *r* ионов РЗМ параметра асимметрии η₁ для центров ⁶⁷Zn²⁺ в узлах РЗМ: точки — данные мессбауэровской спектроскопии на изотопе ⁶⁷Ga(⁶⁷Zn); пунктирная кривая — результаты расчета η₁ по модели A1, сплошная кривая — результаты расчета η₁ по модели B1)

Аналогично авторы работы [9] для соединения GdBa₂Cu₃O_{7-х} методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ¹⁵⁵Gd определили, что **z**-ось тензора

кристаллического ГЭП для узлов гадолиния направлена по кристаллографической оси с. Как видно из табл. 3, этот вариант ориентации z оси тензора ГЭП для узлов гадолиния реализуется только для моделей типа A, тогда как для моделей типа B z-ось тензора ГЭП направлена по кристаллографической оси a (отметим, что, хотя в табл. 3 приведены параметры тензора кристаллического ГЭП для решетки YBa₂Cu₃O_{7-x}, однако и для других решеток RBa₂Cu₃O_{7-x} параметры тензора кристаллического ГЭП близки к приведенным в табл. 3). Иными словами, только модели типа A могут объяснить весь комплекс экспериментальных данных по параметрам тензоров постоянных квадрупольного взаимодействия в различных узлах решеток RBa₂Cu₃O_{7-x}.

Из табл. 2 видно, что наилучшее согласие решений типа A системы (3) и (4) с принятыми предположениями обнаруживается при использовании данных ЯМР ¹⁷О для пары узлов O(1) и O(2) (модель A1). Хотя заряды последних несколько отличаются от -2e, однако варьирование экспериментальных параметров P_{34} и η в пределах погрешности их измерений дает возможность существенно приблизиться к этой величине. Похожие результаты получены и при использовании данных ЯМР ¹⁷О для пары узлов O(1) и O(3).

Особенностью решений типа А является выполнение не заложенного в уравнения (3) и (4) условия $e_1^*: e_2^* = 3:2$, что соответствует единственно возможным валентностям атомов иттрия и бария. Другая особенность этих решений состоит в том, что заряды атомов Cu(1) и Cu(2) соответствуют стандартным валентностям меди Cu²⁺. Это означает, что сумма валентностей катионов равна +13 или что на семь кислородных узлов элементарной ячейки RBa₂Cu₃O_{7-x} приходится одна дырка, находящаяся преимущественно в подрешетке O(4). Модели типа А удовлетворяют предположению авторов работы [2] о локализации дырок в YBa₂Cu₃O_{7-x} вокруг ионов Cu в CuO₃-цепочках на ионах кислорода [кристаллографическая позиция O(4)].

Заключение.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах 67 Cu(67 Zn) и 67 Ga(67 Zn) определены параметры тензора кристаллического ГЭП в катионных узлах решеток La_{2-x}Sr_xCuO₄, Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ и YBa₂Cu₃O_{7-x}. На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП показано, что дырки, появляющиеся в результате замещения La³⁺ на Sr²⁺ в решетке La_{2-x}Sr_xCuO₄, локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди, тогда как электроны, появляющиеся в решетке Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ за счет замещения ионов Nd³⁺ на Ce⁴⁺, локализованы в подрешетке меди. Аналогично показано, что дырки в YBa₂Cu₃O_{7-x} локализованы вокруг ионов Cu в CuO₃-цепочках на ионах кислорода. Эти результаты находятся в согласии с моделью, предполагающей, что механизмом, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Мицен К. В., Иваненко О. М.* Фазовая диаграмма La_{2-x}M_xCuO₄ как ключ к пониманию природы ВТСП // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 545–563.

2. Серегин П. П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб., 2002.

3. Бондаревский С. И., Еремин В. В., Серегин Н. П. Проблемы выделения радионуклидов широкого спектра применения с помощью высокоэффективных «сухих» методов: Материалы V Всероссийской конференции «Фундаментальные исследования в технических университетах». СПб., 2001. С. 121.

4. Yvon K., Francois M. Crystal structure of high-Tc oxides. Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 415–456.

5. Zheng G., Kitaoka Y., Oda Y., Yasayama K. NMR observation in $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-x}$. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. P. 1910–1913.

6. Seregin P. P., Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P. Correlations of the ⁶³Cu NQR/NMR Data with the ⁶⁷Cu(⁶⁷Zn) Emission Mossbauer Data for HTSC Lattices as a Tool for the Determination of Atomic Charges. Phys. stat. sol. (b). 1997. V. 201. P. 269–275.

7. *Hanzawa K., Komatsu F., Yosida K.* The electric field gradients from the on-site holes at Cu and O nuclei in YBa₂Cu₃O₇. // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. P. 3345–3350.

8. Егоров А. В., Краббес Г., Лютгемейер Г., Якубовский А. Ю. ЯМР и ЯКР Ва в YBa₂Cu₃O₇ // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. С. 1231–1236.

9. *Wortmann G., Felner I.* Magnetic order of the Pr sublattice in tetragonal and orthorhombic $Pr_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ observed by ¹⁵⁵Gd-Mossbauer spectroscopy. Solid State Commun. 1990. V. 75. P. 981–985.