5. *Seregin N., Marchenko A., Seregin P.* Emission Mössbauer spectroscopy. electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature supercomductors. 2015. Verlag: LAP Lambert. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland/Germany. 325 p.

6. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Nemov S. A.* Mössbauer studies of two-electron centers with negative correlation energy in crystalline and amorphous semiconductors // Semiconductors. 2012. 46. p. 1–21.

7. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V., Zajceva A. V., Nikolaeva A. V.* Mehanizmy jelektronnogo obmena v tverdyh rastvorah Ag1-xSn1 + xSe2 i Ag1-xSn1 + xTe2 // Izvestija Rossijskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gercena. 2013. 154. c. 49–53.

8. *Marchenko A. V., Zhilina D. V., Bobokhuzhaev K. U., Nikolaeva A. V., Terukov E. I., Seregin P. P.* Electron exchange between impurity centers of Tin in Lead Chalcogenides // Phys. Sol. State. 2015. 57. P. 1978–1983.

А. В. Шалденкова, А. В. Марченко

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах $^{57}Co(^{57m}Fe)$, $^{67}Cu(^{67}Zn)$, $^{67}Ga(^{67}Zn)$ и $^{155}Eu(^{155}Gd)$ определены параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП) в катионных узлах решетки $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (главный компонент тензора ГЭП V_{zz} и параметр асимметрии). На основе сравнения рассчитанной и экспериментальной зависимостей V_{zz} от x показано, что дырки, появляющиеся при замещении La^{3+} на Sr^{2+}, локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди.

Ключевые слова: мёссбауэровская спектроскопия, градиент электрического поля, сверхпроводимость.

A. Shaldenkova, A. Marchenko

SPATIAL DISTRIBUTION OF THE ELECTRONIC DEFECTS IN THE CRYSTAL LATTICE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

By means of Mössbauer spectroscopy on $^{57}Co(^{57m}Fe)$, $^{67}Cu(^{67}Zn)$, $^{67}Ga(^{67}Zn)$, and $^{155}Eu(^{155}Gd)$ isotopes the parameters of the electric-field gradient (EFG) tensor in the cation sites of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ lattice (the main component of the EFG tensor V_{zz}, the asymmetry parameter) are found experimentally. The comparison of the experimental dependence of V_{zz} on x and the dependence calculated theoretically demonstrates that holes which appear with substituting Sr^{2+} by La^{3+} are localized primarily at oxygen atoms being in the same plane as copper atoms.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, electric-field gradient, superconductivity.

Пространственную локализацию дырок в кристаллических решетках сверхпроводников можно установить путем сравнения экспериментальных (полученных методом мёссбауэровской спектроскопии) и расчетных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) [1]. Диагонализированный тензор ГЭП описывается тремя компонентами U_{xx}, U_{yy}, U_{zz}, связанными уравнением Лапласа ($U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$) и специальным выбором осей

($|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$). В результате остаются два независимых параметра: главная компонента тензора ГЭП U_{zz} и параметр асимметрии $\eta = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{zz}}$, которые вместе с квадрупольным моментом ядра eQ полностью описывают квадрупольное взаимодействие. Экспериментальные результаты по мёссбауэровской спектроскопии суммируются в виде данных для параметра асимметрии η и постоянной квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$ (здесь eQ — квадрупольный момент атома-зонда, U_{zz} — главный компонент тензора ГЭП на ядре). Однако следует иметь в виду, что в общем случае

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

(где U_{zz}, V_{zz}, W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП для используемых зондов, γ и R_o — коэффициенты Штернхеймера для этих ионов), причем для зондов с незавершенной d-оболочкой, как правило, $|W_{zz}| > |V_{zz}|$ и указанные величины могут различаться по знаку. Расчет W_{zz} возможен методами квантовой механики «из первых принципов», однако такие расчеты содержат большое число параметров, произвол в выборе которых вместе с отсутствием надежных значений коэффициентов Штернхеймера и квадрупольных моментов ядер вызывает неопределенность определения зарядов в узлах решетки. Чтобы исключить подобную неопределенность и вместе с тем упростить интерпретацию, необходимо использовать такие зонды, для которых в выражении (1) можно пренебречь валентным членом, а расчет тензора ГЭП проводить в рамках апробированной модели точечных зарядов. Все эти условия для сверхпроводящих соединений $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ выполняются для эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопах $^{57}Co(^{57m}Fe)$, $^{67}Cu(^{67}Zn)$, $^{67}Ga(^{67}Zn)$ и $^{155}Eu(^{155}Gd)$ [2 − 7].

Для определения пространственной локализации компенсирующих центров, возникающих в решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, мы провели расчет компонентов тензора кристаллического ГЭП в катионных узлах решетки в рамках модели точечных зарядов, причем результаты представлены в виде суммы вкладов от отдельных подрешеток:

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3}\left(\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1\right) = \sum_k e_k^* G_{ppk} \qquad V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk} \qquad (2)$$

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 радиуса 30Å (больший радиус суммирования не давал изменения в результатах).

В решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x > 0.1$) атомы лантана (стронция) и меди занимают единственные позиции, тогда как атомы кислорода занимают две неэквивалентные позиции O(1) и O(2). Положения атомов в элементарной ячейке и зависимости параметров элементарной ячейки от x взяты из [8]. Индекс суммирования в (2) по подрешеткам k принимал следующие значения:

k =	1	2	3	4	5
атом	La	Sr	Cu	O(1)	O(2).

Результаты расчетов приведены на рисунках 1 и 2.

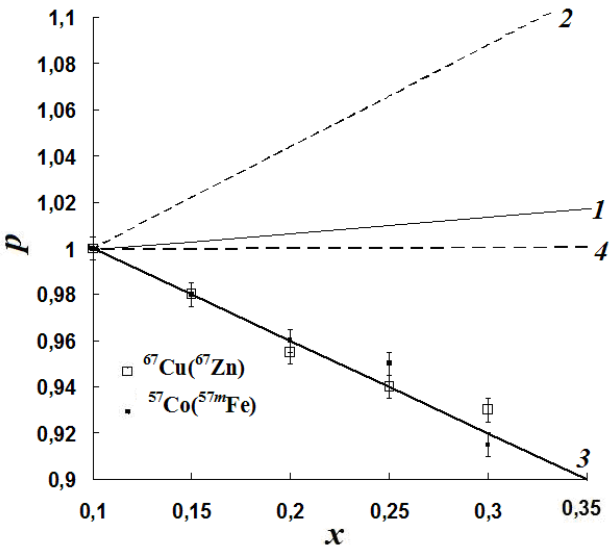

Рис. 1. Зависимости *P* от *x* для La_{2-x},Sr_xCuO_4 для узлов меди:
1 — дырка локализована в позициях Cu; *2* — дырка локализована в позициях O(1);
3 — дырка локализована в позициях O(2); *4* — дырка локализована в позициях O(1) и O(2);
светлые и залитые квадраты — экспериментальные данные

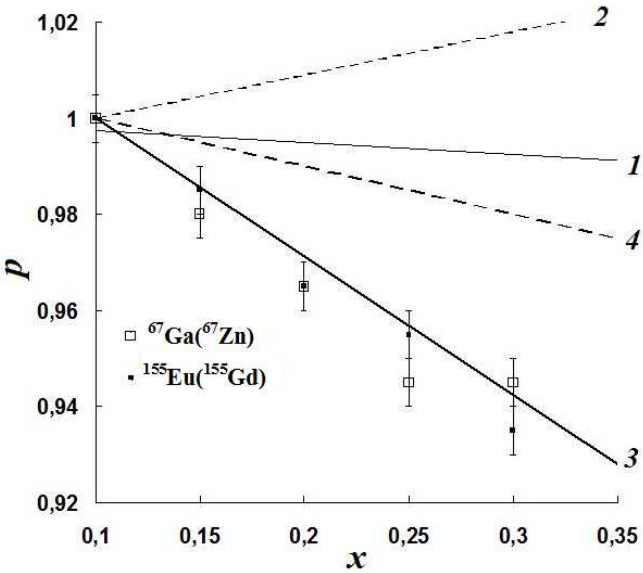

Рис. 2. Зависимости *P* от *x* для La_{2-x},Sr_xCuO_4 для узлов лантана: *1* — дырка локализована в позициях Cu; *2* — дырка локализована в позициях O(1); *3* — дырка локализована в позициях O(2); *4* — дырка локализована в позициях O(1) и O(2); светлые и залитые квадраты — экспериментальные данные

Мёссбауэровские спектры снимались при 295 К (^{57}Co), 80 К (^{155}Eu) и 4.2 К (^{67}Cu, ^{67}Ga) с поглотителями $K_4{}^{57}Fe(CN)_6$. $3H_2O$, $^{155}GdPd_3$ и ^{67}ZnS соответственно.

Мёссбауэровские спектры $La_{2-x}Sr_xCuO_4$:^{57}Co представляют собой квадрупольные дублеты, изомерный сдвиг которых отвечает трехвалентному железу, и их следует отнести к центрам $^{57m}Fe^{3+}$ в узлах меди. Квадрупольное расщепление в случае мёссбауэровских спектров ^{57}Fe может быть представлено в виде

$$\Delta = \frac{1}{2}\left|eQU_{zz3}\right|\left(1+\frac{\eta_3^2}{3}\right)^{1/2}, \qquad (3)$$

где Q — квадрупольный момент ядра ^{57m}Fe, U_{zz3} — главный компонент тензора суммарного ГЭП на ядре ^{57m}Fe, η_3 — параметр асимметрии тензора суммарного ГЭП в узлах меди. Таким образом, возможно определение только произведения $eQU_{zz3}\left(1+\frac{\eta_3^2}{3}\right)^{1/2}$, причем с точностью до знака. Величина квадрупольного расщепления уменьшается с ростом x (см. рис. 1).

Мёссбауэровские спектры образцов $La_{2-x}Sr_xCuO_4$:^{67}Cu представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие центрам Zn^{2+} в узлах меди. В этом случае возможно раздельное определение eQU_{zz3} и параметра асимметрии тензора суммарного ГЭП в узлах меди η_3, причем справедливо соотношение

$$eQU_{zz3} \approx (1-\gamma)V_{zz3}, \qquad (4)$$

и для всех спектров $\eta_3 < 0.2$ (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn, U_{zz3} — главный компонент тензора суммарного ГЭП на ядре ^{67}Zn). Величина eQU_{zz3} уменьшается с ростом x (см. рис. 1).

Мёссбауэровские спектры образцов $La_{2-x}Sr_xCuO_4$:^{67}Ga представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие центрам Zn^{2+} в узлах лантана. В этом случае также возможно раздельное определение eQU_{zz1} и параметра асимметрии тензора суммарного ГЭП в узлах лантана η_1 (для всех спектров $\eta_1 < 0.2$) (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn, U_{zz3} — главный компонент тензора суммарного ГЭП на ядре ^{67}Zn). Величина eQU_{zz1} уменьшается с ростом x (см. рис. 2).

Наконец, мёссбауэровские спектры $La_{2-x}Sr_xCuO_4$:^{155}Gd представляют собой суперпозицию двух линий одинаковой интенсивности и шириной G = 0.80(2) мм/с. Расщепление возбужденного уровня ^{155}Gd всегда меньше естественной ширины линии $G_{ест}$ = 0.51 мм/с и проявляется только в уширении компонентов квадрупольного дублета основного состояния. Поэтому, а также с учетом того, что в решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ имеется единственная кристаллографическая позиция атомов лантана, каждый спектр описывался одним квадрупольным дублетом

$$\Delta_1 = \frac{1}{2}\left|eQU_{zz1}\right|\left(1+\frac{\eta_1^2}{3}\right)^{1/2}, \qquad (5)$$

где Q — квадрупольный момент ядра ^{155}Gd, U_{zz1} — главный компонент тензора суммарного ГЭП на ядре ^{155}Gd, η_1 — параметр асимметрии тензора суммарного ГЭП в узлах лантана и возможно определение только произведения $eQU_{zz1}\left(1+\frac{\eta_1^2}{3}\right)^{1/2}$, причем с точностью до знака. Изомерный сдвиг отвечает Gd^{3+}, а величина квадрупольного расщепления уменьшается с ростом x (см. рис 2).

Ни для одной комбинации ионов La^{3+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{3+} и O^{2-} в решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ не удается достичь согласия расчетных $eQ(1-\gamma)V_{zz}$ и экспериментальных eQU_{zz} значений для узлов меди и бария, если использовать литературные данные по коэффициентам Штернхеймера и квадрупольных моментов ядер [1]. Поэтому для определения места локализации дырки, появляющейся при аливалентном замещении La^{3+} на Sr^{2+}, мы воспользовались сравнением отношений $P = \frac{eQU_{zz}^{x}}{eQU_{zz}^{x=0.1}}$ и $p = \frac{V_{zz}^{x}}{V_{zz}^{x=0.1}}$ поскольку указанные отношения не должны зависеть ни от выбора коэффициентов Штернхеймера, ни от зарядовой контрастности решетки. На рисунках 1 и 2 приведены зависимости *p(x)* для узлов меди и лантана, причем расчет проведен для четырех моделей: дырка находится в позициях меди, то есть ее заряд равномерно распределен по всем узлам меди, так что их средний заряд равен $(2 + x)e$; дырка находится в позициях O(1), так что средний заряд атомов O(1) равен $-(2 - x/2)e$; дырка находится в позициях O(2), так что средний заряд атомов O(2) равен $-(2 - x/2)e$; дырка поделена между позициями O(1) и O(2), и все атомы кислорода имеют заряд $-(2 - x/4)e$. Во всех случаях заряд атомов лантана принимался равным $(3 - x/2)$ e. Как видно из рисунка 1, уменьшение величины eQU_{zz3} с ростом x для центров $^{67}Zn^{2+}$ и $^{57m}Fe^{3+}$ может быть количественно объяснено, если дырка локализуется преимущественно в позициях O(2). Из рисунка 2 следует, что уменьшение величины eQU_{zz1} с ростом x для центров $^{67}Zn^{2+}$ и $^{155}Gd^{3+}$ в узлах лантана также может быть количественно объяснено, если дырка локализуется преимущественно в позициях O(2).

Таким образом, показано, что компенсирующим центром, появляющимся при замещении La^{3+} на Sr^{2+} (Ba^{2+}) в решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, является дырка, локализованная преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seregin N., Marchenko A., Seregin P.* Emission *Mössbauer spectroscopy. electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature supercomductors.* 2015. Verlag: LAP Lambert. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland/Germany. 325 p.
2. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Nikolaeva A. V., Seregin P. P., Bobokhuzhaev K. U.* Determination of atom charge states in lattices of superconducting metal oxides of copper by $^{61}Cu(^{61}Ni)$ and $^{67}Cu(^{67}Zn)$ emission Mossbauer spectroscopy // Glass Physics and Chemistry. 2015. 41. P. 237–243.
3. *Bordovsky G. A., Seregin P. P., Marchenko A. V.* Mössbauer of negative U centers in semiconductors and superconductors. 2012. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 500 p.
4. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Terukov E. I.* Identification of two-electron centers with a negative correlation energy in high-temperature superconductors // Physics of the Solid State. 2009. 51. P. 2221−2224.
5. *Seregin P. P., Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P.* Correlations of the ^{63}Cu NQR/NMR data with the $^{67}Cu(^{67}Zn)$ emission Mössbauer data for HTSC lattices as a tool for the determination of atomic charges // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. 1997. 201. P. 269−275.
6. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P., Seregin P. P., Sagatov M. A.* Lattice efg tensors at the rare-earth metal sites in $RBa_2Cu_3O_7$ and $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ // Journal of Physics: Condensed Matter. 1995. 7. P. 2345−2352.
7. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin P. P.* Nuclear quadrupole interaction in high-temperature superconductors based on copper metal-oxides // Physics of the Solid State. 1995. 37. c. 687–700.
8. *Tarascon J. M., Greene L. H.* Superconductivity at 40 K in the oxygen-defect $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ // Science. 1987. 236. P. 1373–1380.