

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В РЕШЕТКАХ
YBa₂Cu₄O₈ И Y₂Ba₄Cu₇O₁₅**

На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического градиента электрического поля показано, что дырки в решетках YBa₂Cu₄O₈ и Y₂Ba₄Cu₇O₁₅ 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.

Ключевые слова: эффективные заряды, сверхпроводимость, мессбауэровская спектроскопия.

G. Bordovsky, A. Marchenko, P. Seregin

**EFFECTIVE CHARGES OF ATOMS IN LATTICES
YBa₂Cu₄O₈ AND Y₂Ba₄Cu₇O₁₅**

On the basis of comparison of experimental and calculated parameters of tensor of the lattice electric field gradient it is shown, that the holes in YBa₂Cu₄O₈ and Y₂Ba₄Cu₇O₁₅ are localized around of 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.

Keywords: effective charge, superconductivity, Mossbauer spectroscopy.

В настоящее время активно разрабатываются различные модели высокотемпературной сверхпроводимости [2, с. 983]. В частности, предполагается, что в сверхпроводниковых соединениях типа YBaCuO пара соседних катионов меди представляет собой двухэлектронный центр с отрицательной корреляционной энергией (U⁻-центр) [3, с. 545]. Существенно, что при достаточно низких температурах допированные дырки в YBaCuO жестко локализованы вокруг ионов Cu в CuO₃-цепочках на ионах кислорода.

Справедливость предположения о локализации дырок в подрешетках кислорода может быть проверена путем измерения эффективных зарядов атомов решеток YBaCuO, а отклонение зарядов от стандартных значений дает возможность судить о пространственном распределении электронов и дырок.

Настоящая работа посвящена определению эффективных зарядов атомов в решетках $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) и сравнению полученных данных с моделью авторов [3, с. 545], согласно которой допированные дырки в решетках типа YBaCuO жестко локализованы вокруг ионов Cu в CuO_3 -цепочках на ионах кислорода.

Методика эксперимента. Мессбауэровские источники готовились методом диффузии изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga в готовые керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ при температурах 500–650 °С в течение двух часов в атмосфере кислорода. Все исходные образцы были однофазными. Величины температуры фазового перехода T_c имели значения ~ 80 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и ~ 60 К для $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин T_c . Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) снимались со стандартным поглотителем ZnS при 4,2 К.

Экспериментальные результаты. Типичные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ приведены на рис. 1.

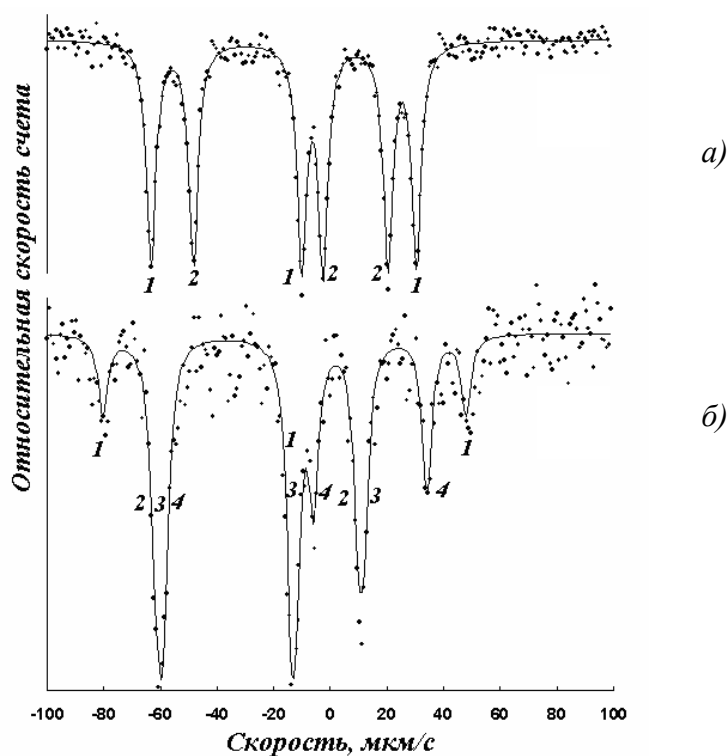


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) соединений: а — $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и б — $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. Цифрами обозначены компоненты квадрупольных триплетов, относящихся к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$, $\text{Cu}(3)$ и $\text{Cu}(4)$

Атомы меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ занимают две структурно-неэквивалентные позиции $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ (их заселенности относятся как 2:2) [5, р. 668], а в решетке $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ — четыре позиции $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$, $\text{Cu}(3)$ и $\text{Cu}(4)$, заселенные как 1:2:2:2 [4, р. 579]. В соответствии с этим эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) должны отвечать либо двум состояниям центра $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (соедине-

ние $YBa_2Cu_4O_8$), либо четырьмя состояниями этого центра (соединение $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$), причем отличие симметрии локального окружения атомов меди от кубической должно приводить к расщеплению каждого спектра на квадрупольный триплет. При идентификации триплетов для соединения $YBa_2Cu_4O_8$ мы исходили из следующих соображений: окружение $Cu(2)$ в $YBa_2Cu_4O_8$ схоже с окружением $Cu(2)$ в $YBa_2Cu_3O_7$ и, следовательно, для спектра $^{67}Zn^{2+}$ в узлах $Cu(2)$ решетки $YBa_2Cu_4O_8$ параметр асимметрии тензора ГЭП должен быть равен нулю. Из рис. 1, а видно, что этому требованию удовлетворяет только один триплет, который и следует отнести к центрам $^{67}Zn^{2+}$ в узлах $Cu(2)$. Соответственно второй триплет на рис. 1, а следует отнести к центрам $^{67}Zn^{2+}$ в узлах $Cu(1)$.

Идентификацию триплетов для соединения $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ мы провели, исходя из того, что окружение $Cu(2)$ и $Cu(3)$ в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ схоже с окружением $Cu(2)$ в $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$. Поэтому естественно было потребовать для узлов $Cu(2)$ и $Cu(3)$ в $YBa_4Cu_7O_{15}$ близость к нулю параметра асимметрии тензора ГЭП, как это наблюдается для узлов $Cu(2)$ в $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$. Кроме того, мы учли заселенности всех узлов меди в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$. Оказалось, что этим требованиям удовлетворяет разложение, представленное на рис. 1, б.

В решетках $YBa_2Cu_4O_8$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ атомы Y занимают единственную кристаллографическую позицию [4, р. 579; 5, р. 668] и в соответствии с этим эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}Ga(^{67}Zn)$ всех соединений должны отвечать единственному состоянию центра $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Y , что и наблюдается в экспериментальных спектрах (отличие симметрии локального окружения атомов R от кубической приводит к расщеплению спектра на квадрупольный триплет).

Параметры мессбауэровских спектров $^{67}Cu(^{67}Zn)$ и $^{67}Ga(^{67}Zn)$ для соединений $YBa_2Cu_4O_8$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ сведены на рис. 2 и 3.

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

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

$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk} ,$$
(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 40 \AA (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах).

В решетке $YBa_2Cu_4O_8$ атомы бария занимают единственную кристаллографическую позицию, а атомы кислорода — четыре позиции $O(1)$, $O(2)$, $O(3)$ и $O(4)$, заселенные как 2:2:2:2 [5, р. 668]. Поэтому при расчетах тензора ГЭП решетка $YBa_2Cu_4O_8$ представлялась в виде: $YBa_2Cu(1)_2Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2$.

В решетке $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ атомы бария занимают две равнозаселенные неэквивалентные позиции, а атомы кислорода — девять позиций, причем симметрия

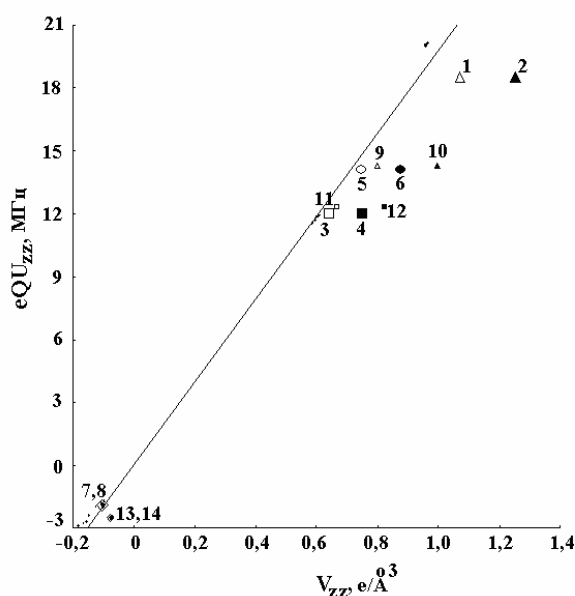


Рис. 2. Зависимость между величинами постоянной квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$, определенной в узлах меди и РЗМ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом эмиссионной мессбаэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn), и главной компонентной тензора кристаллического ГЭП в этих узлах V_{zz} , рассчитанной в рамках модели точечных зарядов (мелкие точки) [1, с. 25]. Для точек 1, 3, 5 и 7 расчет V_{zz} по модели АА относится к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(4), Cu(2), Cu(3) и Y решетки $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. Для точек 2, 4, 6 и 8 расчет V_{zz} по модели ВВ относится к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(4), Cu(2), Cu(3) и Y решетки $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. Расчеты V_{zz} для Cu(2) и Cu(3) дают одинаковые результаты. Для точек 9, 11 и 13 расчет V_{zz} по модели А1 относится к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(2) и Y решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Для точек 10, 12 и 14 расчет V_{zz} по модели В1 относится к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(2) и Y решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

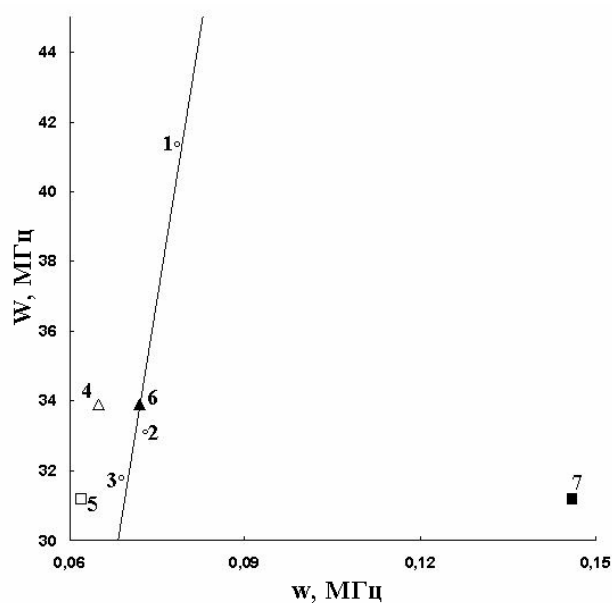


Рис. 3. Диаграмма $|w| - |W|$ для узлов бария. Обозначения: 1, 2 и 3 — узлы Ba в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, 4 и 5 — узлы Ba(1) и Ba(2) в $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (расчет по модели АА), 5 и 6 — узлы Ba(1) и Ba(2) в $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (расчет w по модели ВВ)

локального окружения атомов O(8) и O(9) идентична [4, р. 579], и эти позиции кислорода различаются только направлением главной оси тензора ГЭП (для O(8) она направлена по кристаллографической оси **a**, а для O(9) — по оси **b**). Поэтому при расчетах тензора ГЭП мы предположили, что заселена только позиция O(8), так что решетка $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ представлялась в виде $Y_2Ba(1)_2Ba(2)_2Cu(1)_2Cu(2)_2Cu(3)_2Cu(4)O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2O(5)_2O(6)_2O(7)_2O(8)$.

Индекс суммирования в формулах (1) по подрешеткам *k* принимал следующие значения для $YBa_2Cu_3O_8$:

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

и для $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$:

$k = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ 13 \ 14 \ 15$
 атом Y Ba(1)Ba(2)Cu(1)Cu(2)Cu(3)Cu(4)O(1)O(2)O(3)O(4)O(5)O(6)O(7)O(8).

Для расчета тензора ГЭП структурные параметры взяты из работ [4, р. 579; 5, р. 668]. Для решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ симметрия локального окружения атомов O(8) и O(9) идентична, и эти позиции кислорода различаются только направлением главной оси тензора ГЭП, поэтому при расчетах тензора ГЭП мы предположили, что заселена только позиция O(8).

Тензоры решеточных сумм от всех подрешеток оказались диагональными в кристаллографических осях.

Керамика $YBa_2Cu_3O_8$

Экспериментальные мессбауэровские спектры позволяют определить для зонда постоянную квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$ и параметр асим-

метрии $\eta = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{zz}}$ (здесь eQ — 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}):

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

(здесь γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера зонда).

Поскольку для зонда $^{67}Zn^{2+}$ практически отсутствует вклад в ГЭП от валентных электронов, то мессбауэровская спектроскопия на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) позволяет определить величину $C(Zn) = eQU_{zz} \approx eQV_{zz}(1 - \gamma)$ и па-

раметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП $\eta_{cr} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ (здесь V_{xx} ,

V_{zz} и V_{zz} — компоненты тензора кристаллического ГЭП).

С другой стороны, использование модели точечных зарядов позволяет рассчитать компоненты тензора кристаллического ГЭП и его параметр асимметрии. Поскольку отсутствуют надежные данные по величинам eQ и γ для зонда $^{67}Zn^{2+}$, то для определения эффективных зарядов атомов керамики $YBa_2Cu_3O_8$ мы воспользовались тем обстоятельством, что методом мессбауэровской спектроскопии параметры тензора кристаллического ГЭП определены нами для двух структурно-неэквивалентных узлов меди Cu(1) и Cu(2). Очевид-

но, для одной решетки экспериментальное отношение $P_{34} = \frac{eQU_{zz3}}{eQU_{zz4}}$ не должно зависеть от коэффициента Штернхеймера и квадрупольного момента ^{67}Zn (здесь индексы 3 и 4 соответствуют центрам $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Cu(1) и Cu(2)). Экспериментально определяемый параметр P_{34} следует сравнивать с расчетным параметром $p_{34} = \frac{V_{zz3}}{V_{zz4}}$.

Таким образом, для определения зарядов атомов решетки $YBa_2Cu_4O_8$ следует составить систему уравнений:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{zzk3} - P_{34} G_{zzk4}] &= 0, \\ \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxk3} - G_{yyk3} - \eta_3 G_{zzk3}] &= 0, \\ \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxk4} - G_{yyk4} - \eta_4 G_{zzk4}] &= 0, \\ e_1^* + 2e_2^* + e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + 2e_8^* &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Эти уравнения являются однородными, 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 (типичное значение заряда для ионов редкоземельных металлов).

Исходя из симметрии локального окружения 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 выполняются экспериментальные условия $\eta_3 \sim 0,7$ и $V_{zz3} > 0$: область А вблизи $e_5^*/e_8^* \sim 1,5$ (где $|V_{bb3}| < |V_{cc3}|$), и область В вблизи $e_5^*/e_8^* \sim 0,3$ (где $|V_{bb3}| > |V_{cc3}|$). В соответствии с этими предположениями существует два набора e_k^* , удовлетворяющих экспериментальным значениям P_{34} , η_3 и η_4 .

Уравнений (3) недостаточно для определения зарядов всех атомов. Однако учитывая, что коэффициенты перед зарядами анионов на порядок превосходят коэффициенты перед зарядами катионов, система (3) позволяет определить заряды анионов с точностью до малых поправок, зависящих от зарядов катионов. Если исходить из предположения стандартных валентностей атомов Y, Ba и Cu ($e_1^* = 3$, $e_2^* = 2$, $e_3^* = 2$, $e_4^* = 2$), то для области А получим $Y^{3+}Ba^{2+}_2Cu(1)^{2+}Cu(2)^{2+}_2O(1)^{2,025-}_2O(2)^{2,035-}_2O(3)^{1,986-}_2O(4)^{1,454-}_2$ (модель А1)

и для области В получим $Y^{3+}Ba^{2+}_2Cu(1)^{2+}Cu(2)^{2+}_2O(1)^{0,715-}_2O(2)^{2,076-}_2O(3)^{2,031-}_2O(4)^{2,678-}_2$ (модель В1).

Необходимы независимые критерии выбора между решениями типа А и В. Для соединения $YBa_2Cu_3O_7$ в качестве таких критериев в работе [1, с. 25] использовались данные ЯМР ^{17}O . Поскольку для $YBa_2Cu_4O_8$ также имеются данные ЯМР ^{17}O [7, р. 277]), то можно попытаться использовать эти данные в качестве критерия отбора физически обоснованных решений.

Анализ решения А1 показывает, что атомы O(1), O(2) и O(3) имеют эффективные заряды, соответствующие почти заполненным валентным оболочкам кислорода, т. е. ГЭП на ядрах ^{17}O в узлах O(1), O(2) и O(3) должен создаваться ионами кристаллической решетки. Следовательно, уравнения (3) для области А могут быть дополнены тремя уравнениями, составленными для любой пары узлов O(1) и O(2), O(1) и O(3), O(2) и O(3):

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{zzkl} - P_{lm} G_{zzkm}] &= 0, \\ \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxkl} - G_{yykl} - \eta_{3l} G_{zzkl}] &= 0, \\ \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxkm} - G_{yykm} - \eta_m G_{zzkm}] &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где индексы l и m нумеруют узлы кислорода, к которым относятся данные ЯМР ^{17}O , 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 ^{17}O в соответствующих узлах.

Согласно модели В1, близкой к заполненной, может быть валентная оболочка ионов кислорода в узлах O(2), O(3) и O(4). Следовательно, для области В уравнения (4) могут быть записаны для пары узлов O(2) и O(3), O(2) и O(4), O(3) и O(4).

Однако для всех приемлемых в физическом отношении решений из областей А и В при задании шести экспериментальных параметров для остальных параметров обнаруживаются существенные различия между расчетными и экспериментальными величинами. Кроме того, зарядовые состояния зондов ^{17}O , данные ЯМР для которых были использованы в системе уравнений (4), оказались противоречающими исходной предпосылке о кристалличности этих зондов, а зарядовое состояние атомов бария всегда существенно отличалось от традиционного значения +2. Все это свидетельствует о невозможности использовать данные ЯМР ^{17}O для $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ в качестве критерия выбора между решениями типа А и В.

В качестве такого критерия мы использовали линейную зависимость между величинами $S(\text{Zn})$, определенными в узлах меди и РЗМ решеток $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, и главной компонентной тензора кристаллического ГЭП в этих узлах V_{zz} , рассчитанной в рамках модели точечных зарядов [1, с. 25]. На рис. 2 наряду с данными для соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представлены данные для узлов Y, Cu(1) и Cu(2) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Точки для Y, Cu(1) и Cu(2), для которых V_{zz} рассчитаны для модели А1, находятся вблизи прямой, изображенной на рис. 2, тогда как расчет для модели В1 приводит к существенному отклонению точек для Cu(1) и Cu(2) от этой прямой. Очевидно, этот факт может служить подтверждением справедливости моделей типа А.

Особенность решений типа А состоит в том, что заряды атомов Cu(1) и Cu(2) близки к стандартным валентностям меди Cu^{2+} , и это означает, что на во-

семь кислородных узлов элементарной ячейки $YBa_2Cu_4O_8$ приходится одна дырка, находящаяся преимущественно в подрешетке O(4), что удовлетворяет предположению авторов [3, с. 545] о локализации дырок в металлооксидах типа $RBaCuO$ вокруг ионов Cu в CuO_3 -цепочках на ионах кислорода (кристаллографическая позиция O(4) в $YBa_2Cu_4O_8$).

Керамика $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$

Для определения зарядов атомов решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ по данным эмиссионной мессбауэровской спектроскопии $^{67}Cu(^{67}Zn)$ имеется система типа (3) из восьми уравнений: три уравнения для отношения констант квадрупольного взаимодействия для центров $^{67}Zn^{2+}$ в узлах меди, составленные для трех пар узлов Cu(1) и Cu(2), Cu(1) и Cu(3), Cu(1) и Cu(4); четыре уравнения для параметров асимметрии тензора ГЭП η в узлах Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) и уравнение электронейтральности. Этих уравнений недостаточно для определения зарядов атомов пятнадцати подрешеток. Однако учитывая, что коэффициенты перед зарядами анионов на порядок превосходят коэффициенты перед зарядами катионов, система (3) позволяет определить заряды анионов с точностью до малых поправок, зависящих от зарядов катионов. Как не имеющие физического смысла мы отбрасывали решения, для которых получали отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов.

Исходя из симметрии локального окружения для узлов Cu(2) и Cu(3), z оси тензоров кристаллического ГЭП должны совпадать с кристаллографической осью c и, согласно нашим измерениям, $V_{zz5} > 0$ и $V_{zz6} > 0$. Для узлов Cu(1) и Cu(4) в случае заселенности только позиций O(8) можно выделить четыре области решений, в которых выполняются экспериментальные условия $\eta_4 \sim 0,95$, $V_{zz4} > 0$ и $\eta_7 \sim 0,70$, $V_{zz7} > 0$: область AA, где $|V_{bb4}| < |V_{cc4}|$ и $|V_{bb7}| < |V_{cc7}|$, область AB, где $|V_{bb4}| < |V_{cc4}|$ и $|V_{bb7}| > |V_{cc7}|$, область BA, где $|V_{bb4}| > |V_{cc4}|$ и $|V_{bb7}| < |V_{cc7}|$, и область BB, где $|V_{bb4}| > |V_{cc4}|$ и $|V_{bb7}| > |V_{cc7}|$, но во всех областях z оси тензоров кристаллического ГЭП узлов Cu(1) и Cu(4) совпадают с кристаллографической осью a . Если заселена только позиция O(9), то ситуация кардинально не меняется, но во всех областях z оси тензоров кристаллического ГЭП для узла Cu(1) совпадают с кристаллографической осью b , а для узла Cu(4) — с кристаллографической осью a . С учетом этого замечания ниже будут обсуждены результаты, полученные для случая, когда заселена только позиция O(8).

В соответствии с наличием четырех областей должны существовать четыре набора e_k^* (для областей AA, AB, BA и BB), удовлетворяющих экспериментальным значениям P_{45} , P_{46} , P_{47} , η_4 , η_5 , η_6 и η_7 . Заряды атомов кислорода, полученные в предположении стандартных валентностей атомов Y, Ba и Cu ($e_1^* = 3$, $e_2^* = e_3^* = 2$, $e_4^* = e_5^* = e_6^* = e_7^* = 2$), приведены в таблице.

Заряды атомов кислорода в решетке $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$

Модель	Узел							
	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
AA	-1,98	-1,98	-1,96	-1,99	-2,00	-1,99	-1,39	-1,44
BB	-1,46	-2,07	-2,04	-1,94	-1,92	-0,55	-2,40	-3,24
AB	-2,37	-2,13	-2,11	-1,90	-1,88	-0,47	-2,33	-1,64
BA	-1,17	-1,93	-1,90	-2,03	-2,03	-2,10	-1,42	-2,85

В качестве критериев выбора между решениями можно использовать линейную зависимость между величинами $C(\text{Zn})$, определенными в узлах меди и РЗМ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, и главной компонентной тензора кристаллического ГЭП в этих узлах V_{zz} , рассчитанной в рамках модели точечных зарядов [1, с. 25]. На рис. 2 наряду с данными для соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представлены данные для узлов Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) в $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. Видно, что точки для Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4), для которых V_{zz} рассчитаны для модели АА, находятся вблизи от прямой на рис. 2, тогда как расчет для модели ВВ, а также для моделей АВ и ВА приводит к существенному отклонению точки от этой прямой. Очевидно, этот факт может служить подтверждением справедливости модели АА.

Предпочтительность модели типа АА обнаруживается и при рассмотрении данных ЯКР ^{137}Ba в ряду соединений $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ — $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ — $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ — $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ [6, р. 1651]. Отметим, что зонд $^{137}\text{Ba}^{2+}$ является кристаллическим и методом ЯКР для него в указанном ряду соединений измерены величины $W = (1/2)C(1 + \eta^2/3)^{1/2}$, где C — константа квадрупольного взаимодействия для зонда ^{137}Ba в узлах Ba(1) и Ba(2). Эти экспериментальные величины могут быть сравнены с расчетными величинами $w = (1/2)V_{zz}(1 + \eta_{cr}^2/3)^{1/2}$, где η_{cr} — параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП. На рис. 3 приведена зависимость $|W|$ — $|w|$ для узлов бария в указанных выше соединениях и видно, что данные для узлов Ba(1) и Ba(2) решетки $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ удовлетворительно укладываются на линейную зависимость только для случая расчета w по модели АА.

З а к л ю ч е н и е

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) определены параметры тензора кристаллического ГЭП в катионных узлах решеток $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. На основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП показано, что дырки во всех указанных решетках локализованы вокруг ионов Cu 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Сайфулина А. Н. Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в решетках $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. № 10 (64).
2. Максимов Е. Г., Долгов Е. Г. О возможных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости // УФН. 2007. Т. 177.
3. Мицен К. В., Иваненко О. М. Фазовая диаграмма $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ как ключ к пониманию природы ВТСП // УФН. 2004. Т. 174.
4. Hewat A. W. Crystal structure of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. Physica C. 1990. V. 167.
5. Kaldis E., Fischer P., Hewat A. W., Hewat E. A., Karpinski J., Rusiecki S. Low temperature anomalies and pressure effects on the structure and T_c of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // Physica C. 1989. V. 159. P. 668.
6. Lombardi A., Mali M., Roos J., Brinkmann D., Yakubowski A. Ba NQR study of Y-Ba-Cu-O // Physica C. 1994. V. 235–240.

7. *Mangelschots I., Mali M., Roos J., Brinkmann D.* ^{17}O NMR study in aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
// *Physica C*. 1992. V. 194.

REFERENCES

1. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Sajfulina A. N.* Dvuhелеktronnye centry s otricatel'noj korrelyacionnoj energiej v reshetkah $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Izvestiya RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyy zchurnal: Estestvennye i tochnye nauki*. 2008. № 10 (64).

2. *Maksimov E. G., Dolgov E. G.* O vozmozhnyh mehanismah vysokotemperaturnoj sverhprovodimosti // *UFN*. 2007. T. 177.

3. *Micen K. V., Ivanenko O. M.* Fazovaya diagramma $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ kak kljuch k ponimaniyu prirody VTSP // *UFN*. 2004. T. 174.

4. *Hewat A. W.* Crystal structure of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ // *Physica C*. 1990. V. 167.

5. *Kaldis E., Fischer P., Hewat A. W., Hewat E. A., Karpinski J., Rusiecki S.* Low temperature anomalies and pressure effects on the structure and T_c of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // *Physica C*. 1989. V. 159.

6. *Lombardi A., Mali M., Roos J., Brinkmann D., Yakubowskii A.* Ba NQR study of Y-Ba-Cu-O // *Physica C*. 1994. V. 235–240. P. 1651.

7. *Mangelschots I., Mali M., Roos J., Brinkmann D.* ^{17}O NMR study in aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
// *Physica C*. 1992. V. 194.