

УДК 539.143.44:539.89

©1994

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ^{139}La В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

*В.В.Бабенко, В.Г.Бутько, А.А.Буш, В.Д.Дорошев, И.М.Резник,
М.М.Савоста, Е.Е.Соловьев*

В широком диапазоне температур (4.2–290 К) и гидростатических давлений (0–17 кбар) методом спинового эха экспериментально исследован ядерный квадрупольный резонанс ^{139}La в керамических оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0, 1$). Восстановленные барические зависимости константы квадрупольной связи ν_Q сравнены с результатами теоретических расчетов в модели точечных ионов и в рамках теории, основанной на модифицированном статистическом методе. Показано, что точечная модель плохо описывает экспериментальные результаты даже с качественной точки зрения, в то время как в рамках модифицированного статистического метода получено удовлетворительное количественное описание поведения градиента электрического поля при сжатии и показано, что знак $\partial\nu_Q/\partial P$ изменяется с положительного на отрицательный при переходе от орторомбической структуры к тетрагональной. Тем самым установлено сильное влияние неустойчивости решетки La-Sr оксидов на электрические сверхтонкие взаимодействия.

Метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) позволяет получить важную экспериментальную информацию на микроскопическом уровне об электрических и магнитных сверхтонких взаимодействиях (СТВ) в ВТСП-соединениях и их антиферромагнитных базовых кристаллах, поскольку частоты ЯКР непосредственно определяются компонентами тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре и компонентами тензора константы магнитных СТВ. Ввиду этого ЯКР-данные изучения электронной структуры часто привлекаются для наиболее прецизионной проверки различных методик расчета пространственного распределения электронной и спиновой плотности. Недостатком этой процедуры является локальность измеряемых характеристик — ГЭП на ядре и локального магнитного поля на ядре $H_{\text{лок}}$.

Использование высоких давлений в ЯКР-исследованиях позволяет устранить этот недостаток путем сравнения теоретических и экспериментальных радиальных (объемных) зависимостей ГЭП и $H_{\text{лок}}$, при этом могут быть исключены случайные совпадения при нормальном давлении. Ядерные резонансные исследования ВТСП при высоких давлениях имеют также самостоятельное значение для изучения структурной неустойчивости, влияния сжатия на антиферромагнетизм базовых кристаллов и ряда других свойств.

Можно отметить успешные экспериментальные работы, в которых исследовано влияние высокого давления на ЯКР $^{63/65}\text{Cu}$ в плоскостях CuO_2 и цепочках ВТСП-оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [1] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [2], а также в простых оксидах меди CuO и Cu_2O [3]. Однако расчеты величины ГЭП на ядрах ионов меди в настоящее время не могут быть выполнены с точностью, сопоставимой с точностью ЯКР-эксперимента, главным образом ввиду незамкнутости $3d$ -оболочки (см., например, [4]). По этой причине барические зависимости ГЭП на ядрах меди находят лишь качественное объяснение.

В настоящей работе изучено влияние высокого давления на электрические СТВ ядер ^{139}La в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. La-Sr оксиды имеют более простую кристаллическую структуру (орторомбическая пространственная группа Cmca или тетрагональная $14/mmm$) по сравнению с 1-2-3 и 1-2-4 оксидами, в которой номинально диамагнитные ионы La^{3+} занимают эквивалентные позиции в решетке. Эти факторы должны облегчить интерпретацию экспериментальных результатов. Известна неудачная попытка изучения влияния высокого давления на статические параметры спектров ЯКР ^{139}La в La_2CuO_4 [5]. В дальнейшем благодаря использованию кристаллов La_2CuO_4 с высокой стехиометрией и повышению точности резонансных измерений удалось восстановить барические зависимости компонент сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{139}La [6] и барические зависимости ГЭП (предварительные данные приведены в [7]). Полученные в настоящей работе барические зависимости ГЭП на ядрах ^{139}La антиферромагнитном La_2CuO_4 при трех фиксированных температурах 4,2, 77 и 290 К и сверхпроводящем $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ при 4,2 К сравниваются с результатами теоретических расчетов, выполненных как в модели точечных зарядов, так и в рамках теории, основанной на модифицированном статистическом методе [8,9].

1. Образцы и методика измерений

Использовались поликристаллические образцы La_2CuO_4 и $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$, синтезированные по стандартной керамической технологии.

Образец La_2CuO_4 с параметрами решетки $a = 5.355(3)$, $c = 5.402(3)$ и $b = 13.146(3)$ Å после синтеза был деоксидирован в вакууме $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. при 900°C в течение 12 ч. Такая термообработка позволяет уменьшить содержание сверхстехиометрического кислорода. О приближении к стехиометрии по кислороду свидетельствует резкое сужение линий ЯКР от $\Delta\nu_{0,5} \simeq 100 - 150$ кГц для синтезированного образца до 30-40 кГц для термообработанного. Температура Нееля образца, определенная по максимуму статической магнитной восприимчивости, превышала 310 К, что характерно для стехиометрических образцов La_2CuO_4 . Сверхпроводящий образец $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ имел критическую температуру $T_c = 14 \pm 1$ К (середины перехода). Образцы были измельчены и сплавлены с обезгаженным парафином для предотвращения деградации при взаимодействии со средой, передающей давление, и уменьшения влияния пор на однородность давления.

Высокие давления до 17 кбар создавались в стальной камере типа цилиндр-поршень, снабженной малоемкостными электровводами с

Частота	T, К		
	4.2	77	290
ν_1	5.341(1)	5.355(2)	-
ν_2	5.719(1)	5.706(4)	-
ν_3	7.736(2)	7.624(5)	-
ν_4	8.115(1)	7.975(6)	-
ν_5	12.576(1)	12.542(2)	12.246(4)
ν_6	12.834(1)	12.780(2)	2.328(4)
ν_7	19.023(1)	18.955(2)	18.411(4)
ν_8	19.276(1)	19.190(2)	18.496(4)

высокой электрической прочностью. Камеры и использованные криостаты описаны в [10]. В качестве среды в камере применялся полиэтилсилоксан ПЭС-5. Контрольный опыт при максимальном давлении, проведенный на порошковом образце в тефлоновой капсуле, заполненной высокогидростатичной средой — бензином, — не показал ощутимых различий в измеренных значениях частот ЯКР. Величина давления при 77 и 290 К измерялась манганиновым манометром по методике [11], а при 4.2 К — ЯМР-манометром [12].

Спектры ЯКР ^{139}La регистрировались в диапазоне частот 5–20 МГц двухимпульсным методом Хана в процессе непрерывной развертки несущей частоты возбуждающего генератора и аналогового накопления сигналов эха. Для повышения точности при каждом фиксированном давлении производилась многократная запись резонансных линий с последующей статистической обработкой на ЭВМ.

В таблице приведены значения резонансных частот ЯКР ^{139}La в La_2CuO_4 при трех фиксированных температурах 4.2, 77 и 290 К и нормальном давлении, а на рис. 1 — барические зависимости приращений резонансных частот. Отсутствие некоторых барических зависимостей вызвано слабой интенсивностью низкочастотных линий. На рис. 2 представлены барические зависимости резонансных частот ЯКР ^{139}La в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при 4.2 К. Более низкая точность измерений в этом случае определяется большой шириной линий ($\Delta\nu_{0.5} > 200$ кГц), обусловленной кристаллохимическим разупорядочением. Слабо нелинейные экспериментальные зависимости, представленные точками, на графиках аппроксимированы параболой.

2. Обработка спектров ЯКР ^{139}La

Расшифровке сложных спектров ЯКР ^{139}La антиферромагнитного полупроводникового соединения La_2CuO_4 и магнитоупорядоченных сверхпроводящих соединений $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ посвящено большое число работ (например, [13–16]). В магнитоупорядоченной фазе сложный спектр, состоящий из девяти линий $\nu_0 \cdot \nu_8$ в диапазоне 2–20 МГц (обозначения согласно [15]), отвечает одновременному взаимодействию квадрупольного момента ядра (спин $I = 7/2$) с ГЭП и

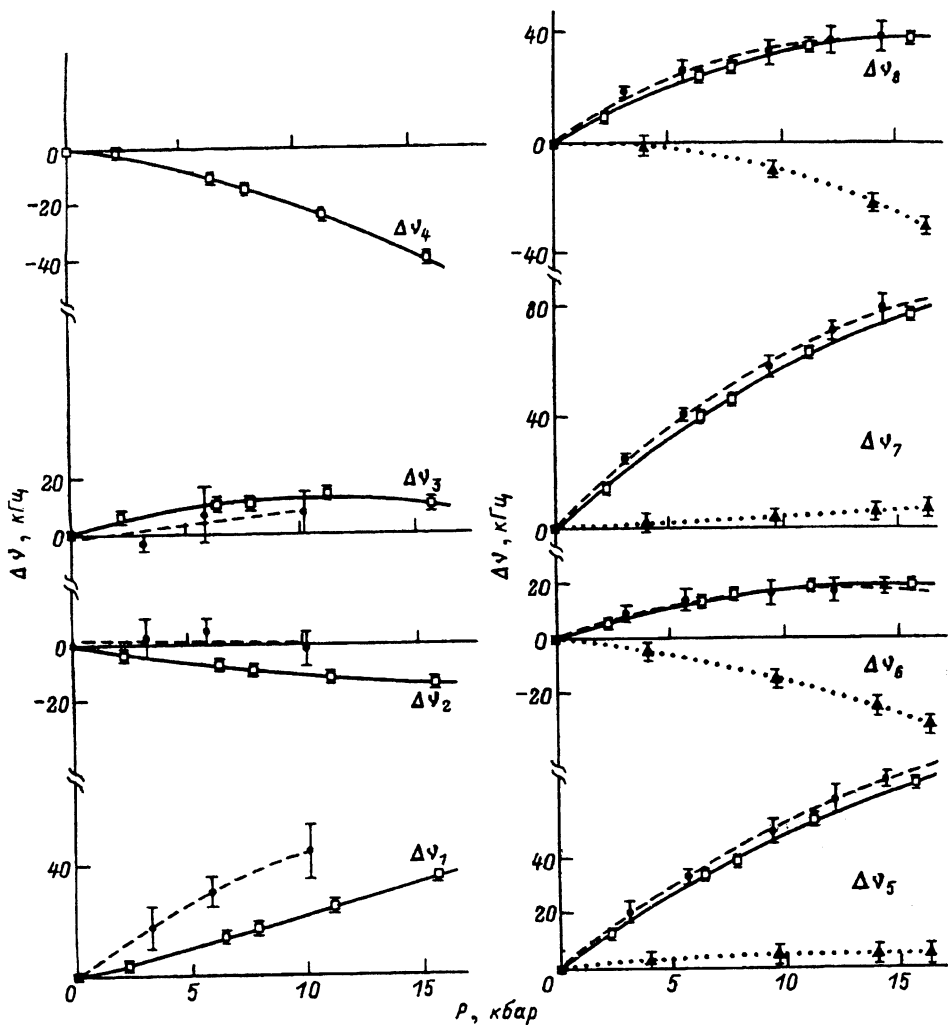


Рис. 1. Барические зависимости приращений частот ЯКР ^{139}La в La_2CuO_4 . Резонансные частоты при нормальном давлении приведены в таблице. $T = 4.2$ (сплошные линии), 77 (штриховые линии) и 290 К (пунктир).

его магнитного момента с произвольно сориентированным локальным магнитным полем на ядре, индуцируемым окружающими электронными магнитными моментами ионов меди. Значения компонент тензора ГЭП и локального магнитного поля в функции давления могут быть получены из таких спектров численной диагонализацией ядерного гамильтониана [16]. Однако, поскольку вычисления осуществляются методом проб и ошибок [16], малые систематические изменения параметров, обусловленные всесторонним сжатием, могут быть замаскированы погрешностями численных расчетов. По этой причине желательно использовать подходящие приближенные наглядные аналитические зависимости, полученные в рамках теории возмущений.

При отсутствии магнитного порядка (высокие температуры $T > T_N$ или допирование стронцием) локальное магнитное поле зануляется и между четырьмя вырожденными квадрупольными уровнями с $m = \pm 7/2, \dots, \pm 1/2$ могут индуцироваться три перехода ($\Delta m = 1$) на частотах, которые при аксиальной симметрии ГЭП выражаются как

$$f_1^{3/2 \leftrightarrow 1/2} = (1/2)f_2^{5/2 \leftrightarrow 3/2} = (1/3)f_3^{7/2 \leftrightarrow 5/2} = \nu_Q = (1/14h)\epsilon Q V_{zz}. \quad (1)$$

Здесь ν_Q — квадрупольная константа, $Q = 0.21 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ — квадрупольный момент ядра, ^{139}La , v_{zz} — главная компонента тензора ГЭП.

Соотношения (1) должны точно выполняться в тетрагональной фазе $14/m\bar{m}m$, но в интересующей нас орторомбической фазе¹ $Ctca$ ионы La^{3+} занимают позиции $(8f)$ с точечной группой $m = 2$, ввиду чего фактор асимметрии ГЭП $\eta = (v_{yy} - v_{xx})/v_{zz} \neq 0$. Асимметрия тензора ГЭП не снимает вырождения (число линий сохраняется), но изменяет соотношение частот (1) линий $f_1 \cdot f_3$. Для малых значений $\eta < 0.2$ поправки к частотам ЯКР могут быть представлены в виде степенных рядов по η [18], позволяющих по экспериментальным значениям частот определять ν_Q (т.е. ν) и η

$$f_1 = \nu_Q(1 + 3.6333\eta^2 - 7.2607\eta^4 + 26.4715\eta^6 + \dots),$$

$$f_2 = 2\nu_Q(1 - 0.5667\eta^2 + 1.8595\eta^4 - 6.6443\eta^6 + \dots),$$

$$f_3 = 3\nu_Q(1 - 0.1\eta^2 - 0.0180\eta^4 + 0.0119\eta^6 + \dots). \quad (2)$$

Формулы (2) были использованы нами для обработки барических зависимостей резонансных частот f_1 и f_2 для $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ (рис. 2), наиболее сильно модифицируемых при $\eta \neq 0$. Линии на частоте f_3 не привлекались ввиду малого числа экспериментальных точек, значительной погрешности измерений и слабой зависимости f_3 от η . Результат такой обработки в виде барических зависимостей $\nu_Q(p)$ и $\eta(p)$ представлен на рис. 3, а на рис. 2 штриховой линией показана восстановленная барическая зависимость $f_3(p)$, которая не противоречит экспериментальным точкам.

Из рис. 3 видно, что, несмотря на достаточно большие погрешности, обусловленные значительной шириной линии ЯКР в La-Sr керамике, надежно установлен факт падения ν_Q с ростом давления. Фактор асимметрии оказался действительно малым ($\eta \sim 0.058 \div 0.060$), но в исследованном диапазоне давлений погрешности не позволяют сделать надежный вывод² о знаке $\partial\eta/\partial p$. Отметим, что измеренное значение η удовлетворительно согласуется со значением $\eta \sim 0.08$, найденным

¹ Структурный фазовый переход $Ctca \rightleftharpoons 14/m\bar{m}m$ для незамещенного La_2CuO_4 реализуется при $T_n \sim 540 \text{ K}$, соединение $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при 4.2 K также имеет орторомбическую структуру, но на (P, T, x) — фазовой диаграмме [17] расположено вблизи линии фазового перехода.

² Формальная обработка по методу наименьших квадратов зависимости $\eta(p)$ прямой линией приводит к отрицательному знаку $\partial\eta/\partial p$ (рис. 2), что качественно согласуется с (P, T, x) — фазовой диаграммой $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [17], согласно которой орторомбические искажения уменьшаются с давлением.

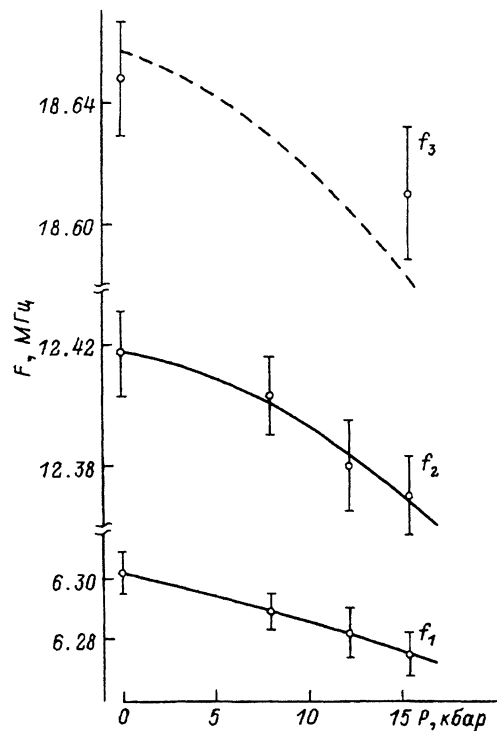


Рис. 2. Барические зависимости резонансных частот ЯКР ^{139}La в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при $T = 4.2$ К.

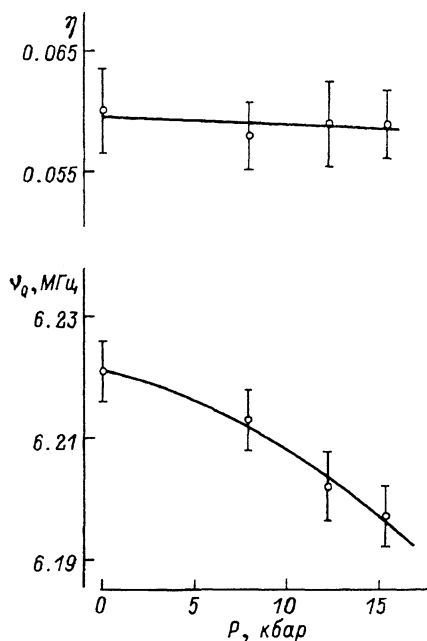


Рис. 3. Барические зависимости квадрупольной константы ν_Q и фактора асимметрии ГЭП η в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при 4.2 К.

Нанесенные погрешности отвечают вероятности 0.95.

в работах [16,17] для парамагнитного соединения $\text{La}_{1.92}\text{Ba}_{0.08}\text{CuO}_4$ при $P = 0$.

В магнитоупорядоченном состоянии La_2CuO_4 локальное магнитное поле расщепляет линии перехода $\pm 7/2 \rightleftharpoons \pm 5/2$ и $\pm 5/2 \rightleftharpoons \pm 3/2$ на две линии, а перехода $\pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 1/2$ ввиду смешивания состояний — на четыре линии, и в результате наблюдается вместо трех линий восемь линий ЯКР [13,14]. В этом общем случае аналитическая обработка спектров более сложная, так как одновременно действуют два возмущающих фактора — асимметрия ГЭП и локальное магнитное поле на ядре. Однако в случае незамещенного La_2CuO_4 обработка может быть выполнена в приближении $\eta = 0$. Для этого имеется достаточно оснований. Прямая диагонализация ядерного гамильтониана [16,19,20] приводит при $T = 1.3$ К и $P = 0$ к значению $\eta = 0.01 \pm 0.01$. С ростом температуры и давления значение η должно дополнительно уменьшаться вследствие приближения к орто-тетра превращению $\text{Cтса} \rightleftharpoons 14/\text{ттт}$. Малое значение η , по предположению авторов работ [19,20], может быть обусловлено либо магнестрикционными эффектами, либо перестройкой электронной конфигурации ионов La^{3+} при возникновении магнитного порядка. Дополнительные доказательства малости η приведены

в работе [21], в которой проанализировано несколько наборов экспериментальных данных.

Для аксиально-симметричного ГЭП в первом порядке теории возмущений [22] можно записать

$$\begin{aligned} \nu_{1,2} &= \nu_{3/2 \mp 1/2} \mp (3/2)(\gamma/2\pi)H_{\parallel} - (1/2)(\gamma/2\pi)\sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}, \\ \nu_{3,4} &= \nu_{3/2 \mp 1/2} \mp (3/2)(\gamma/2\pi)H_{\parallel} + (1/2)(\gamma/2\pi)\sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}, \\ \nu_{5,6} &= \nu_{5/2 \mp 3/2} \mp (\gamma/2\pi)H_{\parallel}, \\ \nu_{7,8} &= \nu_{7/2 \mp 5/2} \mp (\gamma/2\pi)H_{\parallel}, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\nu_{3/2 \mp 1/2} = (1/2)\nu_{5/2 \mp 3/2} = (1/3)\nu_{7/2 \mp 5/2} = \nu_Q, \quad (4)$$

а H_{\parallel} и H_{\perp} — компоненты $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ вдоль и перпендикулярно главной оси Z ГЭП, $(\gamma/2\pi) = 0.60144$ МГц/кЭ. Уравнения (3) использовались в [6] для получения барических зависимостей H_{\perp} и H_{\parallel} , причем было показано, что различные линейные комбинации частот $\nu_1 \dots \nu_8$ приводят к совпадающим результатам.

Значения $\nu_{7/2} \rightleftharpoons 5/2$, $\nu_{5/2} \rightleftharpoons 3/2$ и $\nu_{3/2} \rightleftharpoons 1/2$ могут быть найдены из следующих линейных комбинаций частот ЯКР:

$$\begin{aligned} \nu_{7/2 \mp 5/2} &= (1/2)(\nu_7 + \nu_8), \\ \nu_{5/2 \mp 3/2} &= (1/2)(\nu_5 + \nu_6), \\ \nu_{3/2 \mp 1/2} &= (1/4)(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4). \end{aligned} \quad (5)$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что соотношение (4) выполняется недостаточно точно для переходов $\pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 1/2$. Причиной этого могут быть большие зеемановские расщепления, вызванные ведущей компонентой локального поля $H_{\perp} \sim 1$ кЭ. Поэтому для измерения ν_Q лучше всего использовать переходы $\pm 5/2 \rightleftharpoons 3/2$ и $\pm 7/2 \rightleftharpoons 5/2$, зеемановское расщепление которых определяется малой компонентой $H_{\parallel} \sim 0.2$ кЭ. Использование переходов $\pm 7/2 \rightleftharpoons 5/2$ предпочтительнее, так как эти переходы испытывают наименьшее возмущение малыми отклонениями η от нулевого значения (см. формулы (2)).

На рис. 4 представлены барические зависимости квадрупольной константы ν_Q для La_2CuO_4 при трех фиксированных температурах, полученные как $(1/6)(\nu_7 + \nu_8)$. Отметим, что приведенные значения ν_Q при $P = 0$ очень хорошо согласуются с данными [16], полученными численной диагонализацией, а малый разброс точек свидетельствует о высокой надежности барических зависимостей $\nu_Q(P)$.

Барические зависимости $\nu_Q(P)$ и $\eta(P)$ восстанавливались также с использованием не вполне обоснованного предположения [17] о том, что ряды (2) могут быть применены и при наличии локального поля. В этом случае кривые $\nu_Q(P)$ имели совершенно аналогичный вид, но в зависимости от использованных переходов были незначительно смещены по оси частот. В то же время для параметра η были получены явно завышенные значения $\sim 0.05 \div 0.1$.

3. Обсуждение результатов, сопоставление с теорией

Можно сформулировать основные качественные особенности восстановленных барических зависимостей ГЭП, которые должны найти теоретическое объяснение.

1. Значения ГЭП слабо зависят от давления, так как даже при низких температурах барические коэффициенты $(1/\nu_Q)(\partial\nu_Q/\partial P)$ в несколько раз меньше оценочного значения для чисто ионного кристалла, равного объемной сжимаемости K_v .

2. Для незамещенного La_2CuO_4 «нормальный» рост значения ГЭП (ν_Q) с давлением, наблюдаемый при низких температурах, сменяется на «аномальное» падение ГЭП при 290 К.

3. Такое же «аномальное» падение ГЭП при сжатии обнаруживается в оксиде $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при низкой температуре (4.2 К).

При расчетах влияния давления на ГЭП в La-Sr соединениях в рамках любой модели нельзя пренебрегать неустойчивостью кристаллической решетки, проявляющейся в существовании как спонтанного орто-тетра фазового превращения при нормальном давлении, так и перехода, индуцируемого умеренно высокими давлениями (до 100 кбар). Однако учет изменения степени орторомбичности в функции температуры и давления не может быть сделан до конца последовательно ввиду недостаточности структурных экспериментальных данных и зачастую невысокой их точности. Во-первых, степень орторомбичности, особенно при высоких температурах, зависит от трудно контролируемого содержания кислорода. Во-вторых, данные по линейным сжимаемостям χ_a , χ_c и χ_b весьма противоречивы, о чем свидетельствует, например, сопоставление результатов работ [23–25]. Кроме того, эти данные получены лишь при комнатной температуре. В-третьих, внутренние структурные параметры, характеризующие положения атомов $\text{La}(8f)$, $\text{O1}(8e)$ и $\text{O2}(8f)$ в пространственной группе $Cmca$ ($a < c < b$), измерены в основном при нормальном давлении. Известны только две работы [25, 26], в которых при трех фиксированных давлениях получен полный набор структурных параметров, однако лишь при комнатной температуре.

Ввиду перечисленных неопределенностей расчеты ГЭП производились для трех кристаллографических структур, выбранных таким образом, чтобы можно было проследить влияние на ГЭП объемных

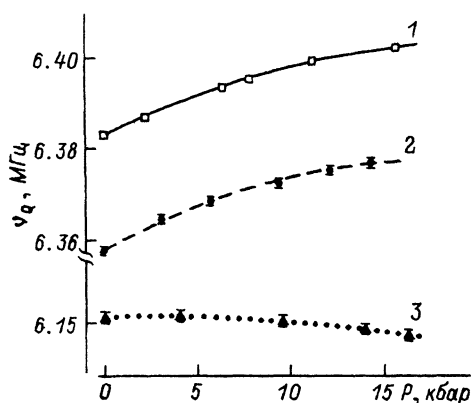


Рис. 4. Барические зависимости квадрупольной константы ν_Q в La_2CuO_4 . Точки — эксперимент, линии — аппроксимация параболоми. Нанесенные погрешности отвечают вероятности 0.95. При $T = 4.2$ К погрешности не превышают размеров точек. $T = 4.2(1)$, 77(2), 290 К(3).

эффектов, обусловленных сжатием, и деформационных эффектов, обусловленных изменением степени орторомбичности.

Орторомбическая низкотемпературная фаза (ОНФ)

Структурные параметры при нормальном давлении для этой фазы взяты из работы [27], в которой нейтронографически при $T = 10$ К исследован деоксидированный (отожженный в азоте) поликристалл La_2CuO_4 ; степень орторомбичности максимальна $2(c-a)/(c+a) = 1.58\%$. Ввиду отсутствия низкотемпературных данных по линейным сжимаемостям La_2CuO_4 их величины приняты равными $\chi_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$, $\chi_c = 4.1 \cdot 10^{-4}$ и $\chi_b = 1.5 \cdot 10^{-4}$ кбар⁻¹, как это определено в работе [25] при комнатной температуре. В таком случае критическое давление орто-тетра превращения при $T \rightarrow 0$ может быть оценено ~ 70 кбар, что близко к данным работы [6]: 102 кбар при 4.2 К и 75 кбар при 77 К.

Орторомбическая высокотемпературная фаза (ОВФ)

Для этой фазы приняты кристаллографические данные согласно [25]. Она характеризуется меньшей степенью орторомбичности 0.88% и критическим давлением 37 кбар (при тех же значениях сжимаемостей). Укажем, что для этой фазы имеется зависимость всех структурных параметров от давления [25].

Тетрагональная фаза (ТФ)

Для этой фазы принято то же значение параметра решетки b (вдоль тетрагональной оси), что и для ОВФ, и тот же объем элементарной ячейки ($a_T c_T \sqrt{a_0 c_0}$). Два внутренних структурных параметра, характеризующих положение атомов La и O₂, совпадают с соответствующими параметрами ОВФ. Линейные сжимаемости по всем трем осям приняты равными $1.5 \cdot 10^{-4}$ кбар⁻¹.

Сопоставим сначала экспериментальные данные с результатами расчетов в модели точечных ионов (МТИ). Если исследуемое соединение — идеальный ионный кристалл с неперекрывающимися сферическими ионами, то модель удовлетворительна, однако в сверхпроводящих металлооксидах реализуется смешанный (ионно-ковалентный) тип химической связи, что в сочетании с многокомпонентностью делает МТИ плохо применимой [28].

Действительно, существенное перекрытие электронных орбиталей приводит к тому, что электронный заряд не может быть однозначно разделен между ионами. В рамках МТИ этот эффект должен описываться появлением зарядов в междоузлиях и нецелочисленностью эффективных зарядов ионов. Таким образом, при сопоставлении теории с экспериментом слишком много параметров оказываются свободными.

Удобно для расчета ГЭП в МТИ использовать кристаллографические данные для фазы ОВФ, полученные нейтронографически в работах [25, 26] при трех фиксированных давлениях 0, 5 и 9 кбар. Это единственные данные для La_2CuO_4 под давлением, которые отражают

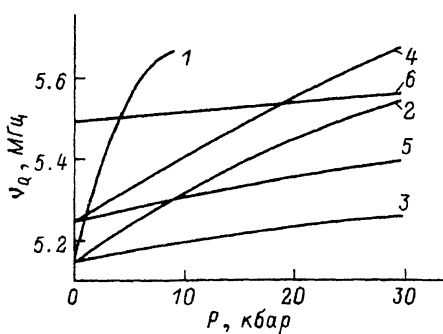


Рис. 5. Барические зависимости квадрупольной константы ν_Q рассчитанные в приближении МТИ.

1 — расчет для ОВФ, основанный на кристаллографических данных работ [25,26]; 2 — расчет для ОВФ в предположении линейного закона изменения внутренних параметров с $P_k = 37$ кбар; 3 — то же при однородном сжатии; 4 — расчет для ОНФ в предположении линейного закона изменения внутренних параметров с $P_k = 68$ кбар; 5 — то же при однородном сжатии; 6 — расчет для ТФ, однородное сжатие.

не только изменения параметров решетки, но и пяти внутренних структурных параметров, определяющих положения всех ионов в структуре *Стса*. Отметим, что в работах [25,26] приводятся очень большие и немонотонные изменения внутренних параметров.

Расчет, основанный на данных [25,26] и номинальных зарядах ионов (La^{3+} , Cu^{2+} , O^{2-}), приводит к резко нелинейному росту ν_Q с давлением со скоростью $(1/\nu_Q)(\partial\nu_Q/\partial P) \sim 2.5 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$ при $P \rightarrow 0$ и средней скоростью $\sim 10^{-2}$ кбар $^{-1}$ в диапазоне 0–9 кбар (кривая 1 на рис. 5). Этот результат нельзя признать имеющим физический смысл, поскольку рассчитанный барический коэффициент ν_Q почти на два порядка превышает оценочное значение для МТИ, равное объемной сжимаемости La_2CuO_4 , составляющее, по данным этих же работ, $\chi \sim 7.4 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$. Такое разительное различие экспериментальных и теоретических данных не может быть обусловлено ограниченностью МТИ, которая для ионов с замкнутыми оболочками в ионно-ковалентных кристаллах обычно дает погрешности $\sim 100 \div 200\%$. Нам представляется, что в работах [25,26] определены нереально завышенные вариации внутренних структурных параметров с давлением. Учитывая отсутствие надежных экспериментальных данных по изменению внутренних структурных параметров исследованных оксидов при сжатии, мы провели дальнейшие расчеты ГЭП в приближении МТИ, принимая для этой же фазы ОВФ, что малые внутренние структурные параметры (исчезающие в тетрагональной фазе) уменьшаются с давлением линейно, завуляясь при критическом давлении $P_k = 37$ кбар.³ Кривая 2 на рис. 5 иллюстрирует этот расчет. Средняя скорость изменения с давлением ν_Q уменьшилась до величины $27 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$, которая, однако, более чем на порядок превышает экспериментальное значение. Был произведен также расчет ГЭП с учетом давления только через изменения постоянных решетки. При этом считалось, что кристалл сжимается однородно, т.е. все безразмерные координаты атомов, выраженные в долях соответствующих параметров решетки, остаются постоянными (кривая 3 на рис. 5). В этом случае средняя скорость изменения ν_Q составляет $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$, что все еще в несколько раз превышает экспериментальные значения.

Аналогичные расчеты были выполнены для фазы ОНФ (кривые 4, 5 на рис. 5). Кривая 4 отвечает линеинному уменьшению внутренних структурных параметров с критическим давлением 68 кбар. Кривая 5

³ О сложности параметра порядка при орто-тетра превращении см. [29].

описывает поведение ГЭП при постоянстве безразмерных координат. Видно, что поведение ГЭП для ОВФ и ОНФ практически одинаково. Наконец, кривая b представляет собой барическую зависимость ГЭП для тетрагональной фазы с постоянными безразмерными внутренними параметрами для La и O2. В этом случае, как и ожидалось, скорость изменения ν_Q совпадает со значением объемной сжимаемости.

Анализируя результаты расчетов ГЭП в приближении МТИ, можно сделать следующие заключения.

1. При нормальном давлении для всех фаз получены на 16–17% заниженные значения ν_Q по сравнению с экспериментом.

2. Не находит объяснения эффект аномального падения ν_Q с давлением для La_2CuO_4 при комнатной температуре и $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при 4.2 К.

3. Расчетные скорости изменения ν_Q с давлением во много превосходят экспериментальные значения.

Вместе с тем, несмотря на ограниченность МТИ, с большой степенью вероятности можно заключить, что при орто-тетра превращении в La-Sr соединениях внутренние структурные параметры слабо изменяются при $P < P_k$, а их существенные изменения происходят, по-видимому, лишь в узком критическом диапазоне давлений вблизи P_k . Поэтому в приведенных ниже расчетах ГЭП, основанных на распределении электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, полученной самосогласованно и неэмпирически, влияние умеренно высоких давлений учитывалось лишь через параметры решетки при постоянстве внутренних структурных параметров.

Электростатический потенциал v непосредственно связан с распределением зарядов ρ . Если для их описания использовать ряды Фурье по обратной решетке, то в этом представлении

$$V(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})/G^2,$$

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{G_{\alpha}G_{\beta}}{G^2} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})\rho_{\mathbf{G}}.$$

Квадрупольная константа ν_Q определяется наибольшей компонентой V_{zz} девятичной части тензора градиента электрического поля (в дальнейшем используем только эту часть)

$$V_{\alpha\beta} = -\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} + \frac{1}{3} \Delta V(\mathbf{r}). \quad (6)$$

В этих формулах ρ должно включать в себя плотность валентных оболочек и ионных остовов. Предполагая перекрытие последних много меньшим, чем валентных, можно воспользоваться МТИ только для описания вклада остовов. В этом случае поле остовов в узлах и его градиенты можно найти по методу Эвальда [28], а влияние поляризации глубоких оболочек на ГЭП — с помощью соответствующего фактора антиэкранирования $(1 - \gamma_{\infty})$ (для La^{3+} равно -65.82). Сложнее обстоит дело с описанием валентной компоненты.

Стандартный квантовомеханический путь расчета распределения валентного заряда состоит в полном решении одноэлектронной задачи в том или ином приближении, например в рамках приближения локальной плотности. При этом сначала должны быть найдены энергии зонных состояний и соответствующие блоховские функции, суммирование квадратов амплитуд которых по зоне Бриллюэна дает электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$. В такой постановке применительно к исследуемому соединению задача оказывается чрезвычайно сложной. Поэтому мы действовали в рамках модифицированного статистического метода, позволяющего получить электронную плотность непосредственно как реакцию на действующий в системе эффективный потенциал [8,9]. В первом порядке теории, которым мы ограничимся,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{k^3(\mathbf{r})}{6\pi^2} - \frac{k^2(\mathbf{r})}{4\pi^3} \int \frac{j_1(2k(\mathbf{r}')|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} (V(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}'. \quad (7)$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ — эффективный потенциал, $U(\mathbf{r})$ — его «гладкая» часть, j_1 — сферическая функция Бесселя,

$$\tilde{k}(\mathbf{r}) = k^2 - 2U(\mathbf{r}) \equiv 2(\varepsilon - U(\mathbf{r})). \quad (8)$$

Как нетрудно видеть, первый член (7) отвечает методу Томаса-Ферми для $U(\mathbf{r})$, а второй описывает поправки к нему, связанные с коротковолновой компонентой потенциала. Оптимальный выбор $U(\mathbf{r})$ дается выражением

$$U(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}(\mathbf{r})}{2\pi} \int \frac{j_1(2\tilde{k}(\mathbf{r}')|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (9)$$

которое усредняет $V(\mathbf{r})$ в окрестности каждой точки и приводит к тому, что в $U(\mathbf{r})$ остается лишь достаточно длинноволновая компонента. Поскольку тем не менее выбор $U(\mathbf{r})$ достаточно произволен, с целью упрощения расчетов мы действовали так же, как и в работах [8,9], представляя $U(\mathbf{r})$ в виде ряда, содержащего все Фурье-компоненты $V_{\mathbf{G}} \subset \mathbf{G} < 2K_F$.

Уравнение (7) содержит в правой части искомое $\rho(\mathbf{r})$, поскольку эффективный потенциал включает в себя электростатическую и обменно-корреляционную компоненты, известным образом выражающиеся через $\rho(\mathbf{r})$. Следовательно, решение (7) должно предусматривать итерационную процедуру. Она подробно описана в работе [9] и хорошо зарекомендовала себя в расчетах иттрий-бариевых ВТСП. Не останавливаясь на технических деталях, приведем лишь результаты.

Рис. 6, на котором показано рассчитанное распределение валентного заряда La_2CuO_4 , иллюстрирует наши рассуждения относительно ограниченности МТИ. Как видно, распределение валентной электронной плотности характеризуется значительной неоднородностью, существенной несферичностью и заметным перекрытием зарядов отдельных ионов. В МТИ последние два обстоятельства не могут быть учтены, именно поэтому используем непрерывное распределение $\rho(\mathbf{r})$.

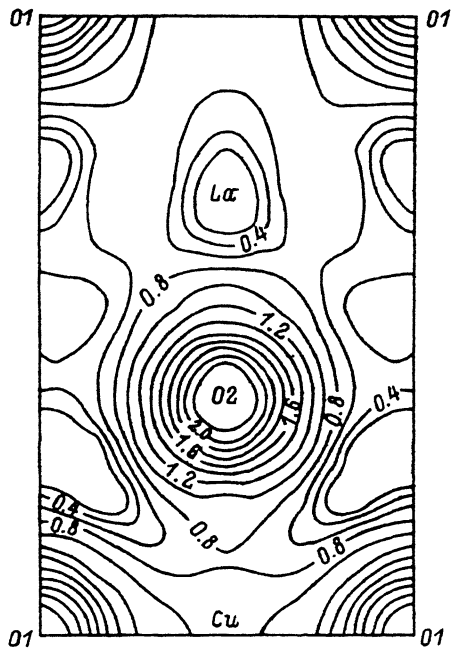


Рис. 6. Валентная электронная плотность в плоскости кислородного окружения La и Cu. Показаны линии равного значения $(\rho(r)/\rho)^{1/3}$, где ρ — средняя электронная плотность, $64e/\Omega$ (Ω — объем элементарной ячейки). К осям отнесены распределения заряда La^{3+} , O^{6+} и Cu^{2+} .

Из формул (6), (7) вытекает, что расчет ГЭП требует значительного увеличения базиса векторов \mathbf{G} по сравнению с расчетами электростатического потенциала для тех же соединений. Дело в том, что убывающий множитель $1/G^2$ замещается осциллирующим $G_i G_j / G^2$. Так, в расчете $V(\mathbf{r})$ в более простой тетрафазе La_2CuO_4 для сходимости $V(\mathbf{r})$ достаточно взять около 4000 векторов; максимальное число векторов, для которых можно провести расчеты ГЭП, — около 14000. Соответствующие Фурье-компоненты еще не столь малы, чтобы ряд можно было бы просто оборвать (для того чтобы сделать это, базис следовало бы увеличить на 1–2 порядка). Поэтому необходимо использовать методы фильтрации стохастической компоненты [30], идея которых состоит в усреднении результата суммирования по области, размер которой порядка обратного G_{\max} . Такое усреднение делает минимальной случайную компоненту, связанную с обрывом ряда, сохраняя в то же время стабильной сумму достаточно большого числа членов. Применение такой процедуры обеспечивает сходимость в пределах приведенных значащих цифр для оговоренных размеров базиса.

На рис. 7 показаны результаты расчета $\nu_Q(P)$ для ОВФ и ТФ в предположении однородного сжатия кристалла. Использованный в расчете диапазон давлений выходит за рамки экспериментальных исследований. Так как в противном случае пришлось бы иметь дело с чрезвычайно малыми разностями больших чисел. Полученные значения достаточно хорошо ложатся на приведенные аппроксимирующие прямые линии. Как видно из этого рисунка, для ортофазы квадрупольная константа увеличивается с давлением, а для тетрафазы — уменьшается. Заметим, что в отсутствие давления расчетное значение квадрупольной константы 6.56 МГц для ОВФ хорошо совпадает с измеренным 6.15–6.38 МГц. Расчетная скорость изменения квадрупольной констан-

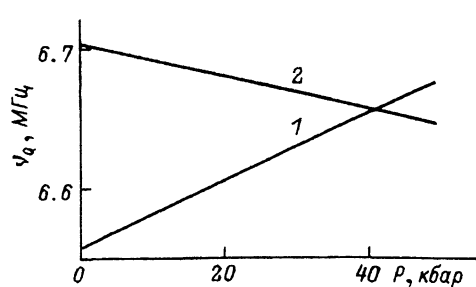


Рис. 7. Барические зависимости квадрупольной константы ν_Q , рассчитанные в рамках модифицированного статистического метода. 1 — Аппроксимирующая линейная зависимость результатов расчета для ОВФ при однородном сжатии, 2 — То же для ТФ при однородном сжатии.

ты для ОВФ составляет $3.7 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$, что удовлетворительно описывает экспериментальные данные при низких температурах (среднее значение $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$ в диапазоне давлений 0–16 кбар. Характерно, что значения ГЭП в ОВФ и ТФ совпадают при давлении 40 кбар, которое близко к критическому давлению фазового перехода ~ 37 кбар. Таким образом, в рамках модифицированного статистического метода получено хорошее количественное описание эксперимента для орторомбической фазы La_2CuO_4 .

Наиболее важным качественным выводом проведенных теоретических исследований является обнаруженная зависимость знака $\partial\nu_Q/\partial P$ от симметрии решетки La-Sr купратов. Тот факт, что расчетный барический коэффициент ГЭП положительный в ортофазе и отрицательный в тетрафазе La_2CuO_4 , может качественно объяснить наблюдаемую на опыте смену знака $\partial\nu_Q/\partial P$ в незамещенном La_2CuO_4 при комнатной температуре (рис. 4) и отрицательный знак в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ при 4.2 К (рис. 3). Как следует из (T, P, x) -фазовой диаграммы La-Sr системы [17], в этих двух случаях орторомбические искажения малы, ввиду чего зависимость от давления должна лучше описываться теорией для тетрагональной решетки (отрицательный знак $\partial\nu_Q/\partial P$). В то же время при низких температурах в незамещенном La_2CuO_4 реализуются максимальные орторомбические искажения, что, согласно теоретическим расчетам, должно приводить к положительному знаку $\partial\nu_Q/\partial P$. Следовательно, обнаружено существенное влияние неустойчивости решетки оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ на электрические СТВ при высоких давлениях. Наши результаты показывают, что интерпретация особенностей спектров ЯКР многокомпонентных соединений должна основываться на данных неэмпирических расчетов распределения электронного заряда.

Авторы признательны А.П.Леванюку и А.В.Залесскому за внимание к исследованиям, С.Ф.Иванову, А.Н.Молчанову и Т.Н.Тарасенко за помощь при выполнении работы.

Список литературы

- [1] Müller K., Mali M., Roos J., Brinkmann D. // *Physica C*. 1988. V. 162–164. P. 173–176.
- [2] Zimmerman H., Mali M., Mangelschots I. et al. // *J. Less-Common. Metals*. 1990. V. 164–165. P. 132–137.
- [3] Graham R.J., Riedi P.C., Wanklyn B.M. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. V. 3. P. 135–139.
- [4] Sahoo N., Market S., Das T.P., Nagamine K. // *Hyperfine Interactions*. 1990. V. 61. P. 1135–1138.
- [5] Kumagai K., Aoki H., Watanabe I. et al. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1988. V. 57. N 4. P. 1155–1158.

- [6] Бородин В.А., Дорошев В.Д., Иванов С.Ф. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1699-1705.
- [7] Дорошев В.Д., Савоста М.М., Бородин В.А. и др. // Деп. ВИНТИ. 1989. № 6172-В89.
- [8] Бабенко В.В., Бутько В.Г., Резник И.М. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 3. С. 14-18.
- [9] Бабенко В.В., Бутько В.Г., Резник И.М. // Препринт Донецкого ФТИ АН Украины. 1988. № 88-19.
- [10] Бородин В.А., Дорошев В.Д., Иванов С.Ф. и др. // Препринт Донецкого ФТИ АН Украины. 1989. № 89-42.
- [11] Томпсон Дж. // Приборы для научных исследований. 1984. № 2. С. 90-94.
- [12] Дорошев В.Д., Ковгун Н.М., Молчанов А.Н., Прокопов А.Д. // Деп. ВИНТИ. 1986. № 2915-В86.
- [13] Kitaoka Y., Hiramatsu S., Ishida K. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 9. P. 3024-3027.
- [14] Lütgemeier H., Pieper M.W. // Solid State Commun. 1987. V 64. N 2. P.267-270.
- [15] Furo I., Janossy A. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. L1307-L1309.
- [16] Nishihara H., Yasuoka H., Shimizu T. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 12. P. 4559-4570.
- [17] Moret R., Pouget J.P., Noguera C., Collin G. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 968-969.
- [18] Wang T.C. // Phys. Rev. 1955. V. 99. N 2. P. 566-577.
- [19] Kumagai K., Nakamura Y., Watanabe I., Nakajima H. // Z. Naturforsch. 1990. V. 45a. P. 433-438.
- [20] Watanabe I., Kumagai K., Nakamura Y., Nakajima H. // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. N 6. P. 1932-1935.
- [21] Айбиндер Н.Е. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 240-242.
- [22] Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 263 С.
- [23] Fietz W.H., Wassilev C.A., Ewert D. et al. // Phys. Letters A. 1989. V. 142. N 4-5. P. 300-306.
- [24] Akhtar M.J., Catlow C.R.A., Clark S.M., Temmerman W.M. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1988. V. 21. P. L917-L920.
- [25] Howard C.J., Nelmes R.J., Vettier C. // Solid State Commun. 1989. V. 69. N 3. P. 261-264.
- [26] Nelmes R.L., Wilding N.B., Hatton P.D. et al. // Physica C. 1990. V. 160. P. 329-333.
- [27] Jorgensen J.D., Dabrowski B., Pei S. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11337-11345.
- [28] Бабенко В.В., Бутько В.Г., Гусев А.А., Резник И.М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 22-25.
- [29] Красинькова М.В., Мойжес Б.Я. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 318-321.
- [30] Тихонов А.Н., Арсенин В.Л. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. 223 с.

Московский институт радиотехники,
электроники и автоматики

Поступило в Редакцию
9 марта 1993 г.