

УДК 538.945:539.166

©1994

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СВЕРХПРОВОДНИКЕ $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$

*В.Ф.Мастеров, П.П.Серегин, Ф.С.Насрединов, Н.П.Серегин,
О.А.Пригодько, Ч.С.Саидов*

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) определены параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди решеток Nd_2CuO_4 и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Показано, что согласование экспериментально определенных и рассчитанных (в приближении модели точечных зарядов) параметров тензора ГЭП может быть достигнуто, если электроны, появляющиеся в результате замещения ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , локализованы преимущественно в подрешетке меди.

Замещение ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} в твердых растворах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ приводит к возникновению высокотемпературной сверхпроводимости (при $0.15 < x < 0.17$) [1], что связывается с появлением свободных электронов (в отличие от других высокотемпературных сверхпроводников типа LaSrCuO и YBaCuO , где свободными носителями заряда являются дырки). Пространственное распределение электронной плотности может быть определено путем сравнения экспериментальных и расчетных значений параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) в узлах решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. При этом может быть получена важная информация о том, в какой из энергетических зон сверхпроводника локализуются электроны. Существование узких зон, образуемых электронными состояниями, связанными с узлами определенного типа, позволяет надеяться на решение задачи такими «локальными» методами, как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и мессбауэровская спектроскопия.

Методом ЯМР на изотопе ^{63}Cu была измерена постоянная квадрупольного взаимодействия e^2Qq для центров меди в решетке $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [2-6] и показано, что переход к сверхпроводящей фазе ($x > 0.14$) приводит к исчезновению эффектов квадрупольного взаимодействия в спектрах ЯМР (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{63}Cu , eq — главная компонента тензора ГЭП на ядрах ^{63}Cu). Очевидно, это может быть описано в рамках одной из трех моделей: перестроением локального окружения атомов меди, перестроением электронной структуры атомов меди, одновременным перестроением электронной структуры и локального окружения атомов меди. В настоящее время отсутствуют убедительные доказательства справедливости той или иной модели.

Для определения пространственного распределения электронного заряда в решетке $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ нам казалось целесообразным использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn), перспективность которой для решения указанной задачи была продемонстрирована нами при идентификации дырок в решетках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7] и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [8]. Поскольку невозможна регистрация мессбауэровских спектров ^{67}Cu (^{67}Zn) в магнитно-упорядоченных матрицах и Nd_2CuO_4 при $T < 250$ К переходит в антиферромагнитное состояние, для контроля за изменением параметров тензора ГЭП в узлах меди мы дополнительно использовали эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni).

1. Методика эксперимента

Синтез керамик Nd_2CuO_4 и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ приводили путем спекания соответствующих оксидов на воздухе (при 950 и 1120°C) с последующим отжигом в аргоне (при 900°C). Радиоактивные изотопы ^{61}Cu и ^{67}Cu вводили в керамику методом диффузионного легирования при 900°C в течение часа. Контрольные образцы были однофазными, и для керамики $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ получено $T_c = 22$ К.

Мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) снимались соответственно при 80 и 4.2 К с поглотителями $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ и ZnS . Типичные спектры приведены на рис. 1, 2, а результаты их обработки сведены в таблицу.

2. Экспериментальные результаты

Мессбауэровский спектр образца $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}^{67}\text{CuO}_4$ представляет собой хорошо разрешенный квадрупольный триплет, отвечающий

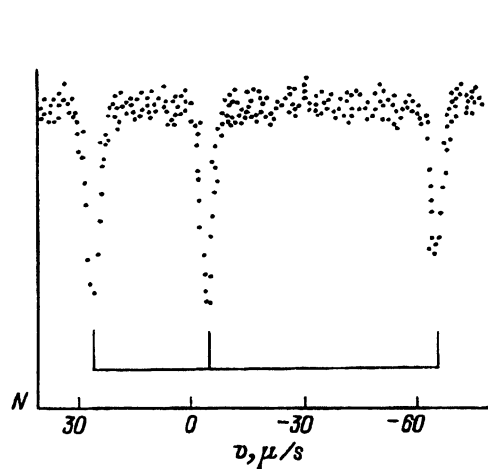


Рис. 1. Эмиссионный мессбауэровский спектр $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}^{67}\text{CuO}_4$ при 4.2 К. Показано положение компонент квадрупольного триплета.

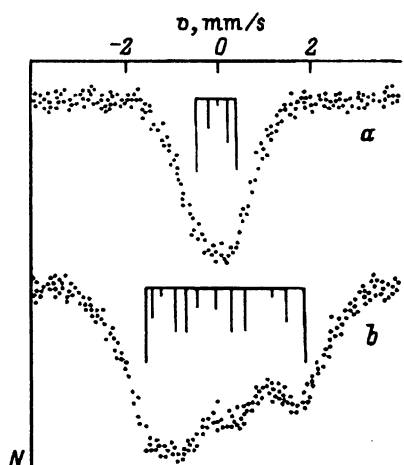


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры $\text{Nd}_2^{61}\text{CuO}_4$ (а) и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}^{61}\text{CuO}_4$ (б) при 80 К. Показано положение компонент соответствующих мультиплетов.

Состав керамики	$^{61}\text{Ni}^{2+}$, 80 К			$^{67}\text{Zn}^{2+}$, 4.2 К	
	e^2Qq , МГц	H , Т	θ°	e^2Qq , МГц	N
Nd_2CuO_4	-43	10.0	80		
$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	-43	0.0		15.3	< 0.2
Погрешность	± 2	± 0.5	± 10	± 0.3	

Примечание. e^2Qq — постоянная квадрупольного взаимодействия, N — параметр асимметрии, H — магнитное поле на ядре ^{61}Ni , θ — угол между направлением магнитного поля и главной осью тензора ГЭП.

единственному состоянию дочерних атомов $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди. Поскольку для ионов Zn^{2+} отсутствует вклад в ГЭП на ядрах ^{67}Zn от валентных электронов, то по соотношению

$$eq = (e^2Qq) / \{(1-\gamma)eQ\}$$

мы определили экспериментальную величину главной компоненты тензора ГЭП на ядрах ^{67}Zn в узлах меди решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$: $eq = 0.199 \pm 0.003 \text{ e}/\text{Å}^3$ (при этом использованы следующие значения: для коэффициента Штернхеймера иона Zn^{2+} $\gamma = -12.2$ [9], для квадрупольного момента ядра ^{67}Zn $Q = 0.17 \text{ barn}$ [10]).

Мессбауэровские спектры керамик $\text{Nd}_2^{61}\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}^{61}\text{CuO}_4$ представляют собой типичные картины соответственно комбинированного (зеemannовского и электрического квадрупольного) и чисто квадрупольного расщепления ядерных уровней зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$, находящегося в медных узлах решетки. Существенно, что переход от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ не сопровождается заметным изменением величины e^2Qq для центров $^{61}\text{Ni}^{2+}$ (см. таблицу).

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Таким образом, в отличие от экспериментов ЯМР на изотопе ^{63}Cu в $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ [2,5,6] для зондов $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди наблюдается отличное от нуля квадрупольное взаимодействие. Для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ ГЭП создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами самого иона Ni^{2+} , тогда как для $^{67}\text{Zn}^{2+}$ вклад валентных электронов отсутствует. Поэтому отличная от нуля величина e^2Qq для ^{67}Zn свидетельствует о ненулевом кристаллическом ГЭП, что справедливо для любого зонда в узлах меди решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. С другой стороны, одинаковые значения e^2Qq для ^{61}Ni в керамиках обоих составов свидетельствуют, по-видимому, о неизменности как валентной, так и кристаллической составляющей ГЭП. Первое относится только к зонду Ni^{2+} , а второе верно для любого зонда в узлах меди.

Мы провели расчет тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0$ и 0.15). Координаты атомов в элементарной ячейке брались согласно [11], а постоянные

решетки — согласно [12] (для Nd_2CuO_4) и [13] (для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$). Решеточные суммы подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 \AA . Тензор ГЭП оказался аксиально-симметричным, и его главная ось совпадает с кристаллографической осью c . Для Nd_2CuO_4 расчет был проведен для модели $\text{Nd}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$: $eq_{\text{cr}} = 0.7906 e/\text{Å}^3$. Для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ расчет был проведен для трех моделей, различающихся местом локализации компенсирующего отрицательного заряда, появляющегося при аливалентном замещении ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} : заряд равномерно распределен по узлам меди, $eq_{\text{cr}} = 0.7888 e/\text{Å}^3$; заряд равномерно распределен по узлам кислорода, находящимся в одной плоскости с атомами меди, $eq_{\text{cr}} = 0.7680 e/\text{Å}^3$; заряд равномерно распределен по узлам кислорода, находящимся вне указанной плоскости, $eq_{\text{cr}} = 0.8241 e/\text{Å}^3$; при этом заряд неодимовой подрешетки принимался равным $+3.075 e$ (e — заряд электрона).

Как видно, ни для одной из моделей не наблюдается количественного согласия расчетных eq_{cr} и экспериментальных eq значений главной компоненты тензора ГЭП. Согласование этих величин может быть достигнуто путем уменьшения либо коэффициента Штернхеймера для ионов Zn^{2+} , либо заряда всех ионов кристаллической решетки. Однако в этом случае исчезает однозначность в интерпретации экспериментальных результатов для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$.

Именно поэтому при дальнейшем изложении мы используем лишь фундаментальный факт, следующий из эмиссионных мессбауэровских спектров: отличие от нуля значений главной компоненты тензора ГЭП для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Как следует из наших расчетов тензора ГЭП, переход от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ для всех моделей распределения компенсирующих центров не сопровождается существенным изменением eq_{cr} , и это подтверждает вывод, сделанный выше из спектров ^{61}Cu (^{61}Ni). Иными словами, исчезновение квадрупольного взаимодействия в спектрах ЯМР ^{63}Cu для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ [2,5,6] нельзя объяснить перестроением локального окружения атомов меди, и, очевидно, для такого объяснения следует учесть изменение электронной структуры центров меди при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.

Действительно, в общем случае для центров с несферической валентной оболочкой (например, Cu^{2+} , $3d^9$) суммарный ГЭП на ядрах eq создается ионами кристаллической решетки eq_{cr} и валентными электронами центра eq_{val}

$$eq = (1-\gamma)q_{\text{cr}} + (1-R_0)q_{\text{val}},$$

причем, как правило,

$$|(1-R_0)q_{\text{val}}| > |(1-\gamma)q_{\text{cr}}|,$$

а вклады от ионов решетки и валентных электронов различаются по знаку (здесь γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера для центра Cu^{2+}).

Следовательно, уменьшение eq на ядрах ^{63}Cu при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ можно объяснить только заметным уменьшением вклада в ГЭП на ядрах ^{63}Cu от валентных электронов меди.

Такое изменение возможно, только если электронный заряд распределен по медной подрешетке.

Оценку изменения валентного вклада $(1-R_0)e^2Qq_{\text{val}}$ для центров меди при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ можно провести следующим образом. Из спектров ЯМР ^{63}Cu для Nd_2CuO_4 следует $|e^2Qq| = 28.2 \text{ MHz}$ [3,4]. В Nd_2CuO_4 медь находится в состоянии Cu^{2+} , и если использовать для Cu^{2+} значения $\gamma = -28$ [14], $Q = -0.211 \text{ barn}$ [15], а также вычисленное нами выше для $\text{Nd}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ значение $eq_{\text{cr}} = 0.791 \text{ e}/\text{\AA}^3$, то получается $(1-\gamma)e^2Qq_{\text{cr}} = -168,4 \text{ MHz}$ и, следовательно, $(1-R_0)e^2Qq_{\text{val}} = 196,6 \text{ MHz}$. Для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, согласно [2,5,6], $e^2Qq = 0$, а наши расчеты для модели с избыточными электронами, распределенными по медной подрешетке, дают $eq_{\text{cr}} = 0.789 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $(1-\gamma)e^2Qq_{\text{cr}} = -168 \text{ MHz}$ и, следовательно, $(1-R_0)e^2Qq_{\text{val}} = 168.0 \text{ MHz}$. Иными словами, переход от $\text{Nd}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ к $(\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})^{3.075+}\text{Cu}^{1.85}\text{O}_4^{2-}$ сопровождается уменьшением вклада в константу квадрупольного взаимодействия от валентных электронов меди на 28.6 MHz . Оценку этой величины можно получить также независимым путем, если предположить, что валентный вклад прямо пропорционален числу дырок на $3d$ -оболочке, обращаясь в нуль для электронной конфигурации $3d^{10}$. Тогда уменьшение $(1-R_0)e^2Qq_{\text{val}}$ при изменении конфигурации меди от Cu^{2+} до $\text{Cu}^{1.85+}$ должно составлять 29.5 MHz , что практически совпадает со значением 28.6 MHz , полученным выше из данных ЯМР на ^{63}Cu .

Согласно [6], величина e^2Qq для ^{63}Cu слабо зависит от состава $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при малых x , а затем скачком уменьшается до нуля при $x = 0.15$. Такое поведение может быть описано на основе представлений о взаимном расположении зоны десятого $3d$ -электрона меди и донорной полосы церия. Предположение о том, что при малых x примесная полоса церия находится ниже пустой d -зоны меди, с увеличением x приближается к ней, а при $x = 0.15$ они пересекаются, объясняет не только данные ЯМР, но и разрушение антиферромагнитного порядка при $x = 0.15$, а также существование сверхпроводимости только в узком интервале составов. Постоянство валентного вклада в ГЭП на ядрах ^{61}Ni , т.е. электронной структуры ионов Ni в узлах меди, также можно объяснить в рамках этой модели, если поместить акцепторный уровень никеля, соответствующий перезарядке $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+$, на несколько kT выше донорной полосы церия.

Таким образом, совокупность данных по экспериментальным и расчетным параметрам тензора ГЭП в узлах меди решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ может быть объяснена, если предположить, что электроны, появляющиеся при аливалентном замещении ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , распределены по медной подрешетке. Это отличает соединения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ от соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, в которых дырки распределены по кислородным подрешеткам [7,8].

Работа поддержана Научным советом по проблеме «Высокотемпературная сверхпроводимость» в рамках проекта № 91139 «Резонанс».

Список литературы

- [1] Tokura Y., Takadi H., Uchida S. // *Nature*. 1989. V. 337. P. 345-348.
- [2] Zheng G., Kitaoka Y., Oda Y., Asayama K. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1989. V. 58. N 6. P. 1910-1913.
- [3] Kohori Y., Sagata T., Takenaka H., Kohara T., Yamada Y., Markert T., Maple M.B. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1989. V. 58. N 10. P. 3493-3496.
- [4] Yoshihara Y., Yasuoka H., Shimizu T., Takadi H., Tokura Y., Uchida S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1990. V. 59. N 1. P. 36-39.
- [5] Kumagai K., Abe M., Tanaka S., Maeno Y., Fujita T. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1990. V. 90/91. P. 675-677.
- [6] Kambe S., Yasuoka Y., Takagi H., Uchida S., Tokura Y., // *J. Phys. Soc. Jap.* 1991. V. 60. N 2. P. 400-409.
- [7] Насрединов Ф.С., Мастеров В.Ф., Серегин Н.П., Серегин П.П. // *ЖЭТФ*. 1991. Т. 99. № 3. С. 1027-1040.
- [8] Seregin N.P., Masterov V.F., Nasredinov F.S., Saidov Ch.S., Seregin P.P. // *Supercond. Sci. Technol.* 1992. V. 5. N 2. P. 675-678.
- [9] Sternheimer R.M. // *Phys. Rev.* 1966. V. 146. N 1. P. 140-160.
- [10] Fuller G.H., Cohen V.W. // *Nucl. Data*. 1969. V. 5A. P. 433-440.
- [11] Yvon K., Francois M. // *Z. Phys. B*. 1989. V. 76. N 2. P. 413-440.
- [12] Matsuda M., Yamada K., Kakurai K., Kadowaki H., Thurston T.R., Endon Y., Hidaka Y., Birgeneau R.J., Kastner M.A., Gehring P.M., Moudden A.H., Shirana G. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. N 16. P. 10098-10107.
- [13] Sadowski W., Hagemann H., Francois M., Bill H., Peter M., Walker M., Yvon K. // *Physica C*. 1990. V. 170. N 2/3. P. 103-111.
- [14] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Серегин П.П., Саидов Ч.С. // *Сверхпроводимость*. 1992. Т. 5. № 10. С. 1830-1841.
- [15] Sternheimer R.M. // *Phys. Rev.* 1967. V. 167. N 1. P. 10-20.

Санкт-Петербургский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
25 ноября 1993 г.