

©1995

**ОКРУЖЕНИЕ УЗЛОВ Cu(1)
В ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ РЕШЕТКАХ
 $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-y}La_yCu_3O_{6+z}$**

*В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, И.Б.Патрина,
О.А.Приходько, М.А.Сагатов, П.П.Серегин*

Санкт-Петербургский государственный технический университет
(Поступила в Редакцию 11 ноября 1994 г.)

Методом сравнения экспериментальных (эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$) и расчетных (модель точечных зарядов) данных показано, что в твердых растворах $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-y}La_yCu_3O_{6+z}$ с тетрагональной структурой из шести возможных конфигураций локального окружения узлов Cu(1) реализуется только одна, отвечающая узлу Cu(1) с двумя соседними ионами цепочечного кислорода, расположенными в одну линию по оси *a* либо по оси *b*.

В керамике $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ ($z \sim 1$) замещение двухвалентного бария (Ba^{2+}) на трезвалентный лантан (La^{3+}), т. е. образование твердых растворов $YBa_{2-y}La_yCu_3O_{6+z}$, приводит к перестроению орторомбической решетки в тетрагональную с одновременным исчезновением явления сверхпроводимости (при $y > 0.5$) [1]. Однако дополнительное замещение Y^{3+} на Ca^{2+} восстанавливает сверхпроводящие свойства, хотя решетка твердого раствора $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-y}La_yCu_3O_{6+z}$ остается тетрагональной [1]. До настоящего времени остается неясной природа этого явления. В связи с этим представляет интерес исследование локальной атомной структуры этих твердых растворов. В нашей работе сделана попытка изучить влияние ординарного и двойного легирования на ближайшее окружение атомов меди в решетке $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$ с последующим сравнением экспериментальных и расчетных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) [2].

Образцы состава $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ ($YBaCuO$), $YBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_{7.12}$ ($YBaLaCuO$) и $Y_{0.5}Ca_{0.5}Ba_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_{6.96}$ ($YCaBaLaCuO$) готовились по керамической технологии, для них были получены значения T_c 90, 30 и 78 К соответственно. Образцы $YBaCuO$ имели орторомбическую, а образцы $YBaLaCuO$ и $YCaBaLaCuO$ — тетрагональную решетку. Безносительный радиоактивный изотоп ^{67}Cu вводился в керамические образцы путем диффузии в атмосфере кислорода при 700 °С в течение

4 часов. Согласно [3], такой метод легирования приводит к стабилизации атомов ^{67}Cu в медных узлах кристаллической решетки. Для контрольных образцов не наблюдалось изменений T_c и структуры. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) снимались при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS . Типичные спектры приведены на рис. 1, а результаты их обработки сведены в табл. 1.

Из рис. 1 видно, что мессбауэровские спектры всех исследованных образцов представляют собой наложение двух квадрупольных триплетов. Учитывая, что в решетках как тетрагональной, так и орторомбической фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ имеются две позиции меди $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, заселенные в соотношении 1:2, менее интенсивный триплет мы отнесли к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$, а более интенсивный — к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(2)$ (табл. 1).

После распада материнского ядра ^{67}Zn в узле меди образуется мессбауэровский зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$, причем ядерные и атомные параметры зонда позволяют определять параметры тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди только ионами кристаллической решетки. Для расчета тензора кристаллического ГЭП (ТКГЭП) решетка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ записывалась в виде $\text{YBa}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)_z$ и тогда компоненты ТКГЭП в j -м узле могут быть записаны в виде

$$V_{pqj} = \sum_k e_k^* U_{pqkj}, \quad (1)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам, e_k^* — эффективный заряд атомов k -подрешетки, p, q — декартовы координаты, U_{pqkj} — вклад в ГЭП от k -подрешетки.

Решеточные суммы

$$U_{ppkj} = \sum_i \frac{\left\{ \left(3p_{ikj}^2 / r_{ikj}^2 \right) - 1 \right\}}{r_{ikj}^3}, \quad (2)$$

Таблица 1

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{67}Cu (^{67}Zn)

| Состав керамики | Узел | eQU_{zz} , МГц | N | P |
|-----------------|-------|------------------|------------|------|
| YBaCuO | Cu(1) | 20.1 | 0.95 | 1.70 |
| | Cu(2) | 11.8 | < 0.2 | |
| YBaLaCuO | Cu(1) | 22.3 | 0.50 | 1.92 |
| | Cu(2) | 11.6 | < 0.2 | |
| YCaBaLaCuO | Cu(1) | 22.0 | 0.90 | 1.76 |
| | Cu(2) | 12.5 | < 0.2 | |
| Погрешности | | ± 0.3 | ± 0.05 | |

Примечание. eQU_{zz} — постоянная квадрупольного взаимодействия для центров ^{67}Zn , Q — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn ($Q = 0.17 \text{ barn}$ [5]), U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{67}Zn , N — параметр асимметрии тензора ГЭП, P — отношение констант квадрупольного взаимодействия для центров ^{67}Zn в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$.

$$U_{pqkj} = \sum_i \frac{3p_{ikj}q_{ik}}{r_{ikj}^5} \quad (3)$$

(здесь i — индекс суммирования по узлам внутри подрешетки, r_{ikj} — расстояние от i -го узла k -й подрешетки до рассматриваемого узла j -й подрешетки) рассчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 Å.

Для орторомбической решетки YBaCuO использовались следующие параметры решетки: $a = 3.817$, $b = 3.883$, $c = 11.680$ Å, а для тетрагональных решеток YBaLaCuO и YCaBaLaCuO: $a = b = 3.854$, $c = 11.582$ Å и $a = b = 3.853$, $c = 11.621$ Å соответственно. Для всех решеток принимались следующие координаты атомов: $z(\text{Ba}) = 0.185$, $z(\text{Cu}2) = 0.356$, $z(\text{O}1) = 0.159$, $z(\text{O}2, \text{O}3) = 0.378$ [4].

Тензоры решеточных сумм от отдельных подрешеток и как следствие ТКГЭП в узлах Cu(1) и Cu(2) оказались диагональными в кристаллографических осях. Главная компонента ТКГЭП V_{zz} определялась после подстановки в (2) значений e_k^* . Заряды атомов Y, Ba, Cu(1), Cu(2), O(1), O(2), O(3), O(4) брались согласно [2] равными соответственно +3, +2.03, +1.97, +2.04, -2.11, -1.95, -1.84, -1.29e. Заряды атомов Ca и La принимались равными +2 и +3 соответственно, что отвечает их единственно возможным валентным состояниям. Параметр асимметрии ТКГЭП рассчитывался по соотношению $L = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, причем выбор осей ТКГЭП производился исходя из неравенства $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Видно, что переход от орторомбической к тетрагональной решетке не сопровождается изменением параметров ТКГЭП для узлов Cu(2), но должен приводить к появлению на месте единственного состо-

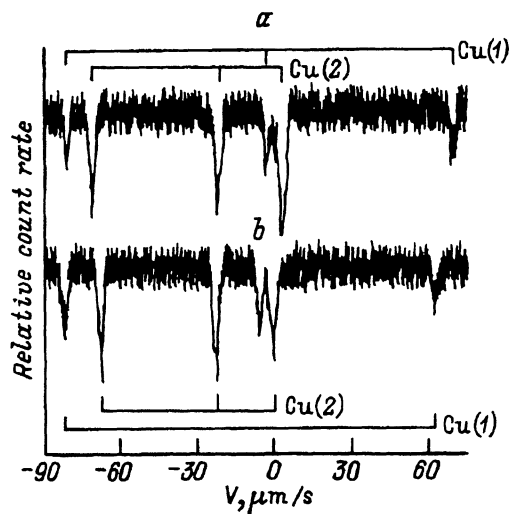


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) керамики YCaBaLaCuO (a) и YBaLaCuO (b) при 4.2 K. Показано положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1) и Cu(2).

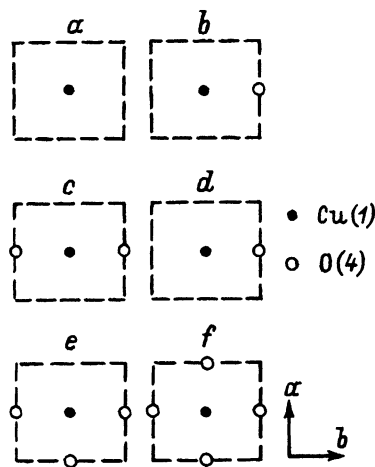


Рис. 2. Возможные конфигурации ближайшего окружения Cu(1) в плоскости ab тетрагональной решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$.

Параметры тензора кристаллического ГЭП в узлах Cu(1) и Cu(2)

| Соединение | Узлы Cu(1) | | | | | Узлы Cu(2) | | | |
|------------|--------------|------------------------------|------|--------------|-------------------|------------------------------|------|--------------|-------|
| | Конфигурация | V_{zz} , $e/\text{Å}^3$ | L | z - ось | Заселен- ность | V_{zz} , $e/\text{Å}^3$ | L | z - ось | p |
| YBaCuO | <i>c</i> | 0.950 | 0.95 | <i>a</i> | 100 | 0.559 | 0.00 | <i>c</i> | 1.70 |
| YBaLaCuO | <i>a</i> | -1.289 | 0.00 | <i>c</i> | 6.25 | 0.544 | 0.16 | <i>c</i> | -2.37 |
| | <i>b</i> | -1.065 | 0.63 | <i>c</i> | 25.0 | | | -1.96 | |
| | <i>c</i> | 1.092 | 0.54 | <i>a/b</i> | 12.5 | | | 2.01 | |
| | <i>d</i> | -0.841 | 0.00 | <i>c</i> | 25.0 | | | -1.55 | |
| | <i>e</i> | 0.644 | 0.92 | <i>a/b</i> | 25.0 | | | 1.18 | |
| | <i>f</i> | -0.394 | 0.00 | <i>c</i> | 6.25 | | | -0.72 | |
| YCaBaLaCuO | <i>a</i> | -1.321 | 0.00 | <i>c</i> | 6.25 | 0.591 | 0.14 | <i>c</i> | -2.24 |
| | <i>b</i> | -1.140 | 0.48 | <i>c</i> | 25.0 | | | -1.93 | |
| | <i>c</i> | 1.021 | 0.88 | <i>a/b</i> | 12.5 | | | 1.73 | |
| | <i>d</i> | -0.960 | 0.00 | <i>c</i> | 25.0 | | | -1.62 | |
| | <i>e</i> | -0.779 | 0.70 | <i>c</i> | 25.0 | | | -1.32 | |
| | <i>f</i> | -0.599 | 0.00 | <i>c</i> | 6.25 | | | -1.01 | |

Примечание. V_{zz} — главная компонента ТКГЭП, L — параметр асимметрии ТКГЭП, p — отношение главных компонент ТКГЭП в узлах Cu(1) и Cu(2), z — главная ось ТКГЭП (указана ориентация оси z относительно кристаллографических осей a , b и c). Обозначения конфигураций приведены на рис. 2.

яния Cu(1) шести состояний, различающихся конфигурацией расположения атомов O(4) в ближайшем окружении узла Cu(1) (рис. 2). Иными словами, мессбауэровский спектр зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1) решеток YBaLaCuO и YCaBaLaCuO должен быть суперпозицией шести квадрупольных триплетов, различающихся не только величинами eQU_{zz} и N , но и знаком eQU_{zz} . Их относительные интенсивности, рассчитанные в предположении о случайном расположении вакансий кислорода вблизи Cu(1), также приведены в табл. 2. Однако такой прогноз противоречит эксперименту: мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) содержат только два триплета, причем их относительные интенсивности близки к ожидаемой относительной заселенности узлов Cu(1) и Cu(2).

Этот результат означает, что из шести возможных конфигураций Cu(1) преобладающей является только одна. Для ее идентификации в нашем распоряжении имеются три величины: параметр асимметрии тензора ГЭП, измеренный N (табл. 1) и рассчитанный L (табл. 2), знаки константы квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} и главной компоненты ТКГЭП V_{zz} (табл. 1, 2), которые должны совпадать из-за $Q > 0$ для ^{67}Zn , а также отношения констант квадрупольного взаимодействия ^{67}Zn в узлах Cu(1) и Cu(2) P (табл. 1) и соответствующих рассчитанных главных компонент ТКГЭП p (табл. 2). Непосредственное сравнение измеренных eQU_{zz} и рассчитанных V_{zz} на основе соотношения

$$U_{zz} = (1 - \gamma)V_{zz} \quad (4)$$

невозможно из-за ненадежности значений коэффициента Штернхеймера γ для иона Zn^{2+} .

Сравнение данных в табл. 1 и 2 показывает, что как в $YBaLaCuO$, так и в $YSaBaLaCuO$ реализуется конфигурация c на рис. 2, т. е. узел $Cu(1)$ с двумя соседними ионами $O(4)$, расположенными в одну линию по оси a либо по оси b . Отметим, что для этой конфигурации естественно выполняется следующее из стехиометрии образцов требование, чтобы среднее координационное число $Cu(1)$ было около двух.

Причиной отсутствия в мессбуаэровских спектрах вкладов от других конфигураций ближайшего окружения $Cu(1)$ может быть их энергетическая неэквивалентность. Мы рассчитали электростатический вклад в энергию решетки, приходящуюся на один узел $Cu(1)$, для конфигураций и их комбинаций, имеющих среднее координационное число $Cu(1)$, равное двум: c , d , $b + e$, $a + f$, $a + 2e$ и т. п. Наименьшую энергию действительно имеет конфигурация c , что соответствует минимуму кулоновского отталкивания ионов $O(4)$ в этой геометрии. Следующую по величине энергию имеет конфигурация d , причем расщепление составляет 0.3 eV , если принять заряд $O(4)$ равным $-1.3 e$. Эта величина значительно превосходит тепловые энергии при температуре легирования образцов изотопом ^{67}Cu , что и приводит к преимущественному образованию линейных цепочек $-O(4)-Cu(1)-O(4)-$. Электростатическое взаимодействие ионов объясняет преимущественное образование конфигурации c , а другие вклады в энергию решетки, видимо, не изменяют энергетической выгоды этой конфигурации.

Возникает вопрос о том, каким образом в тетрагональной решетке может реализоваться преимущественное расположение ионов $O(4)$ вдоль одной из осей (a или b), что характерно для орторомбической решетки. Представляются возможными по крайней мере два способа: формирование «длинных доменов» орторомбического типа в плоскости ab с последующей «паркетной» упаковкой либо взаимно перпендикулярная ориентация цепочек $-O(4)-Cu(1)-O(4)-$ в чередующихся (не обязательно регулярно) плоскостях.

Таким образом, в результате проведенного исследования не обнаружено связи между сверхпроводящими свойствами и изменением ближайшего окружения атомов $Cu(1)$ в системе $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-y}La_yCu_3O_{6+z}$. По-видимому, основную роль в изменении сверхпроводящих свойств изученных твердых растворов играет изменение концентрации носителей в плоскости $Cu(2)-O$ при замене двухвалентного бария трехвалентным лантаном.

Список литературы

- [1] Rajarajan A.K., Gupta L.C., Vijayaraghavan R., Mishra N.C. *Physica C* **163/164**, 163 (1989).
- [2] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Серегин П.П., Саидов Ч.С. *СФХТ* **5**, 1830 (1992).
- [3] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Саидов Ч.С., Серегин П.П., Шербатюк О.К. *ФТТ* **34**, 7, 2294 (1992).
- [4] Francois M., Junod A., Yvon K., Hewat A.W., Capponi J.J., Strobl P., Marezio M., Fisher P. *Solid State Commun.* **66**, 1117 (1988).
- [5] Fuller G., Cohen V.W. *Nucl. Data.* **A5**, 433 (1969).