

**СМЕЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ К-ЛИНИЙ
И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Y, Ba и La
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ
 $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_7$**

А. И. Егоров, Ю. П. Смирнов, А. Е. Советнов,
А. В. Тюнис, В. А. Шабуров

Методом смещений рентгеновских линий исследованы особенности электронной структуры Y, Ba и La в $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_7$. Показано, что электронная структура Ba и Y в этих системах такая же, как и в BaO и Y_2O_3 , т. е. Ba^{2+} , Y^{3+} . В $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$ обнаружено присутствие ~ 0.2 $5d$ -электрона на атом La.

Макро- и микроскопические свойства металлооксидных керамик (МОК) за короткое время с момента обнаружения в них высокотемпературной сверхпроводимости [1] исследованы и продолжают исследоваться достаточно широко. Особый интерес для понимания природы как обычной проводимости, так и сверхпроводимости этих систем представляют данные о распределении внешних, расположенных вблизи уровня Ферми, s -, d - и f -электронов атомов, входящих в МОК.

Считается (см., например, [2]), что электронная структура Y, Ba и La в МОК такая же, как и в исходных окислах Y_2O_3 , BaO и La_2O_3 , т. е. Y^{3+} , Ba^{2+} и La^{3+} . Однако в ряде экспериментальных работ это утверждение подвергается сомнению. Так, в [3] на основе изучения K -края Y в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) делается заключение, что зарядовое состояние Y сильно зависит от x и при $x=0-0.2$ ближе к Y^0 , чем к Y^{3+} . Зонные расчеты $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$ [4, 5] обнаруживают небольшую примесь $5d$ -состояний La в плотности состояний на уровне Ферми, что может быть связано с зарядовым состоянием La, отличным от чистого La^{3+} -состояния. В [6] из анализа рентгеновских M_{α} , β -спектров La делается заключение о присутствии $4f$ -электрона La в $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$. Кластерные расчеты эффективных чисел заполнения валентных орбиталей $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [7] дают значительную примесь d - и f -состояний La ($n_{5d}=0.78$, $n_{4f}=0.39$). Таким образом, электронная структура Y, Ba и La надежно не установлена и требует дальнейшего изучения.

Ранее было показано [8], что электронную структуру элементов в соединениях (распределение внешних s (p), d , f -электронов) можно успешно изучать методом смещений рентгеновских линий (СРЛ). Удаление из атома (или появление) валентного электрона приводит к изменению энергии рентгеновских линий (сдвигу), по знаку и величине которого, а также зависимости сдвигов от типа K -линий («факсимиле» [8]) можно идентифицировать вид этого электрона (s , p , d или f).

В данной работе методом СРЛ исследована электронная структура (заселенность внешних s , d , (f)-оболочек) Y, Ba и La в $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x=0-0.33$) и $YBa_2Cu_3O_7$ ($T=77$ и 300 К). В эксперименте измерялось изменение энергии (сдвиг) K_{α_1} - и K_{β_1} -линий Y, Ba и La в МОК относительно реперов (ионные соединения Y_2O_3 , BaO и La_2O_3 (LaF_3)).

Элемент	Соединение	$\Delta E_{K_{\alpha_1}}$, мэВ		$\Delta E_{K_{\beta_1}}$, мэВ	
		300 К	77 К	300 К	77 К
Y	Y-металл	146 ± 6		67 ± 7	
	$YBa_2Cu_3O_7$	9 ± 10	-1 ± 12	-4 ± 11	-5 ± 12
Ba	$YBa_2Cu_3O_7$	8 ± 4	19 ± 5	15 ± 6	-18 ± 15
	$La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$	14 ± 3			
La	La-металл	60 ± 6		-16 ± 9	
	La_2CuO_4	33 ± 6		59 ± 10	
	$La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$	36 ± 3	36 ± 6	54 ± 5	
	$La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$			70 ± 9	
	$La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$			60 ± 13	
	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$	43 ± 3	29 ± 6	53 ± 5	
	$La_{1.67}Sr_{0.33}CuO_4$			71 ± 9	

Схема нашего опыта и процедура измерений подробно описаны ранее (см., например, [8]).

Исследованные соединения были приготовлены по обычной керамической технологии.

Для всех исследованных образцов был сделан рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-2, излучение CuK_{α}) и определена температура перехода в сверхпроводящее состояние (резистивным методом или по эффекту Мейснера).

Полученные образцы были практически монофазны (кроме

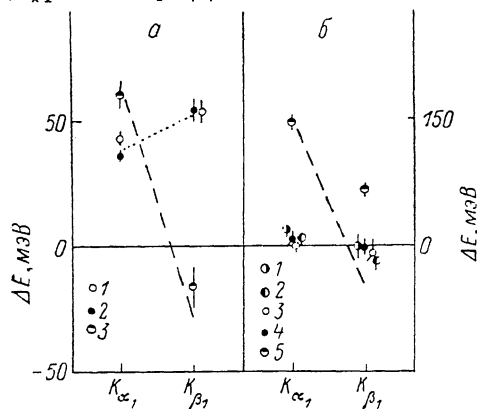


Рис. 1. Экспериментальные сдвиги K -линий La (а) и Y (б) в исследованных МОК.

а: 1 — $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$, 2 — $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, 3 — La-металл; б: 1, 2 — ΔE (Ba) в $YBa_2Cu_3O_7$; 3, 4 — ΔE (Y) в $YBa_2Cu_3O_7$ для $T=77$ (1, 3) и 300 К (2, 4); 5 — Y-металл. Пунктир — расчет по ХФС для конфигураций La^{*+5d6s^2} (а) и Y^{*+4d5s^2} (б).

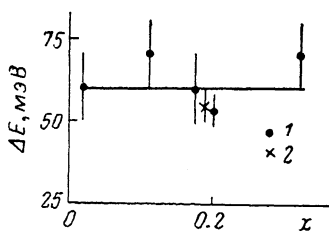


Рис. 2. Зависимость сдвига K_{β_1} -линий La в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ от состава (1).

2 — $\Delta E_{K_{\beta_1}}$ (La) в $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$.

$La_{1.67}Sr_{0.33}CuO_4$) и по рентгеноструктурным данным близки к литературным (см., например, [9]). Соединения $La_{2-x}M_xCuO_4$ имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 с параметрами решетки: $a=3.784 \div 3.771 \text{ \AA}$, $c=13.210 \div 13.254 \text{ \AA}$ ($x=0.1 \div 0.33$) для $M=Sr$ и $a=3.783 \text{ \AA}$, $c=13.320 \text{ \AA}$ для $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$. Керамика $YBa_2Cu_3O_7$ имела орторомбическую решетку с параметрами $a=3.822 \text{ \AA}$, $b=3.891 \text{ \AA}$, $c=11.677 \text{ \AA}$. Для $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$, $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_7$ T_c составляла соответственно ~ 21 , ~ 25 и ~ 92 К.

В таблице и на рис. 1 представлены сдвиги K_{α_1} - и K_{β_1} -линий Y , Ba и La в исследованных МОК. Видно (рис. 1, б), что для $YBa_2Cu_3O_7$ сдвиги K -линий Ba и Y близки к нулю и не зависят от того, в каком состоянии — «нормальном» ($T=300 \text{ К} > T_c$) или сверхпроводящем ($T=77 \text{ К} < T_c$) — находится образец. Средневзвешенная величина $\overline{\Delta E}$ (МОК-окисел) для K -линий Ba и Y составляет соответственно 11 ± 4 и 0 ± 6 мэВ. Таким

образом, электронная структура Ва и Y в $YBa_2Cu_3O_7$, такая же, как и в сравниваемых реперных соединениях, т. е. Y^{3+} и Ba^{2+} (аналогичная структура Ва и в $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$; см. таблицу). Этот вывод о зарядовом состоянии Y противоречит данным работы [3] о том, что состояние Y в $YBa_2Cu_3O_7$ ближе к металлическому, чем к Y^{3+} . В таблице и на рис. 1, б (точки 5) представлены результаты нашего эксперимента для Y-металл— Y_2O_3 , которые иллюстрируют масштаб смещений K-линий Y при переходе от металла (Y^0) к окислу (Y^{3+}). Исходя из экспериментальной точности, можно оценить примесь Y^0 (n_{Y^0}) в $YBa_2Cu_3O_7$. Величина n_{Y^0} не превышает 5 %.

В случае La в $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_4$ (рис. 1, а) обнаружено изменение энергии K-линий La при переходе от окисла к МОК. Величина эффекта практически не зависит от замещающего партнера (Ba или Sr) и температуры ($T = 77$ и 300 К) и составляет $\overline{\Delta E}_{K_{\alpha_1}}$ (МОК-окисел) = 36 ± 3 и 40 ± 3 мэВ, $\overline{\Delta E}_{K_{\beta_1}}$ (МОК-окисел) = 54 ± 5 и 53 ± 5 мэВ для $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$ и $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ соответственно. Эффект также не зависит и от состава твердых растворов (рис. 2); в области $0 \leq x \leq 0.33$ средневзвешенная величина сдвига составляет $\overline{\Delta E}_{K_{\beta_1}} = 59 \pm 4$ мэВ.

Ранее было показано (см., например, [8, 10]), что в большинстве случаев экспериментальные величины сдвигов для разных типов валентных электронов (s (p), d или $4f$) достаточно удовлетворительно совпадают с теоретическими значениями, получаемыми в рамках самосогласованных расчетов типа Хартри—Фока—Слейтера (ХФС). Расчет по ХФС [11] для вариантов конфигураций La, отличающихся одним $6s$ -, $5d$ - или $4f$ -электроном, дает следующие величины (мэВ): $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(La^{2+}6s - La^{3+}) = -27$, $\Delta E_{K_{\beta_1}}(La^{2+}6s - La^{3+}) = -47$, $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(La^{2+}5d - La^{3+}) = 119$, $\Delta E_{K_{\beta_1}}(La^{2+}5d - La^{3+}) = 76$, $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(La^{2+}4f - La^{3+}) = 784$, $\Delta E_{K_{\beta_1}}(La^{2+}4f - La^{3+}) = 2057$. Используя эти значения, можно определить электронную структуру La в МОК из экспериментальных величин ΔE . Положительный знак эффекта (рис. 1, а, точки 1, 2) однозначно указывает на появление у La валентного электрона $4f$ - или $5d$ -типа. Наилучшим образом экспериментальные сдвиги на K_{α_1} - и K_{β_1} -линиях La в $La_{1.8}(Sr, Ba)_{0.2}CuO_4$ описываются конфигурацией $La4f^{0.02}5d^{0.2}$ (пунктир на рис. 1, а). Точность определения величин заселенности n_{4f} и n_{5d} , обусловленная только экспериментальными ошибками, составляет $\Delta n_{4f} \approx 0.005$, $\Delta n_{5d} \approx 0.02$. Использование различных вариантов расчета (учет поправки Леттера; разный выбор коэффициента C , учитывающего обменное взаимодействие, и т. д.) изменяет величины n_{4f} и n_{5d} не более чем на ~ 20 %. (В электронную конфигурацию La в МОК можно включить и примесь $6s$ -состояний, однако без учета вклада $4f$ ($5d$)-состояний эффект объяснить не удастся). На рис. 1, а (точки 3) представлены результаты эксперимента для La-металл— La_2O_3 , который можно рассматривать как контрольный опыт для проверки расчетных величин ΔE , использованных для установления электронной структуры La в МОК. Расчетный ход зависимости сдвига от типа линии (пунктирная кривая) для конфигурации металлического лантана $5d6s^2$ хорошо совпадает с экспериментальными значениями. Хорошее согласие расчета с экспериментом наблюдается и для металлического Y для K_{α_1} -линии (рис. 1, б, точки 5). Рассогласование для K_{β_1} -линии может быть обусловлено тем, что переход $K_{\beta_1}(1s-3p)$ связан с близким к валентным оболочкам $3p$ -уровнем, где возможно влияние других (кроме взаимного экранирования) механизмов.

Вывод о присутствии $4f$ -электрона на La представляется довольно спорным, так как из зонных расчетов [4] следует, что $4f$ -зона располагается на ~ 4 эВ выше уровня Ферми. Величина примеси $4f$ -состояний, получаемая из сравнения эксперимента с расчетом, достаточно мала ($n_{4f} \approx 0.02$), поэтому был проведен дополнительный эксперимент при высокой температуре ($T \approx 700$ К). Мы надеялись, что увеличение температуры

образца (в случае близости $4f$ -уровня к уровню Ферми) должно усилить эффект за счет термического заброса. Однако увеличения сдвига K_{α_1} -линии La в высокотемпературном опыте для $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ не обнаружено: $\Delta E_{K_{\alpha_1}}(700-300 \text{ K}) = 2 \pm 8 \text{ мэВ}$.

Таким образом, эффект смещения K -линий La в исследованных МОК связан, по-видимому, с присутствием на La примеси только $5d$ -электрона ($n_{5d} \approx 0.2$). Наблюдаемая в нашем эксперименте небольшая примесь $4f$ -электрона может быть связана с влиянием на энергию K -линий La других механизмов (кроме механизма взаимного экранирования), например эффекта «встряски» электронной оболочки [12].

Авторы благодарят О. И. Сумбаева за интерес к работе и полезные замечания, Б. В. Григорьева за помощь в проведении эксперимента и П. Л. Соколову за оформление работы.

Список литературы

- [1] Bednorz J. G., Müller K. A. // *Z. Phys. B*. 1986. V. 64. N 2. P. 189—193.
- [2] Bednorz J. G., Müller K. A. // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. N 3. P. 585—600.
- [3] Sacchi M., Corni F., Antonini G. M., Calandra C., Matacotta F. C., Frahm R. // *Z. Phys. B*. 1988. V. 72. N 3. P. 335—344.
- [4] Mattheiss L. F. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 10. P. 1028—1030.
- [5] Анисимов В. И., Губанов В. А., Коротин М. А., Лихтенштейн А. И., Постников А. В., Туржевский С. А. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Информационные материалы. Свердловск, 1987. Ч. I. С. 171—173.
- [6] Эренбург С. Б., Мазалов Л. Н., Асанов И. П., Толстяков Д. М., Худорожко Г. Ф., Громилов С. А. Там же. 1987. Ч. II. С. 46—47.
- [7] Тимошевский А. И. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 8. С. 838—842.
- [8] Сумбаев О. И. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 281—306.
- [9] Politis C., Geerk J., Dietrich M., Obst B. // *Z. Phys. B*. 1987. V. 66. N 2. P. 141—146.
- [10] Петрович Е. В., Смирнов Ю. П., Зыков В. С., Грушко А. И., Сумбаев О. И., Банд И. М., Тржасковская М. Б. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 5. С. 1756—1762.
- [11] Банд И. М., Тржасковская М. Б. // Препринт ЛИЯФ № 91. Л., 1974.
- [12] Lässer R., Fuggle J. C., Beyss M., Campagna M., Steglich F., Hulliger F. // *Physica B*. 1980. V. 102. N 1—3. P. 360—366.

Ленинградский институт
ядерной физики им. Б. П. Константинова
АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 января 1989 г.