

Пространственное распределение электронных дефектов в решетке $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$

© Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 7 сентября 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$ определены параметры ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах меди решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$. В рамках модели точечных зарядов рассчитан тензор кристаллического градиента электрического поля во всех узлах указанных решеток. Сопоставление экспериментальных и расчетных параметров позволило установить, что дырки в решетке $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ локализованы преимущественно в позициях цепочечного кислорода.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-16216).

Сравнение экспериментально определенных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия позволяет определять пространственное распределение электронных дефектов в кристаллической решетке. Наиболее достоверные результаты получаются, если такое сравнение проводится для "кристаллических" зондов (градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах таких зондов создается ионами кристаллической решетки). Для экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах меди решеток высокотемпературных сверхпроводников нами был предложен и реализован метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) $^{67}Cu(^{67}Zn)$: в этом случае после распада материнского изотопа ^{67}Cu в узлах меди образуется "кристаллический" зонд $^{67}Zn^{2+}$, и ГЭП для него может быть рассчитан в рамках модели точечных зарядов [1,2].

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном определении параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах меди решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ методом ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$, расчете параметров тензора кристаллического ГЭП в этих узлах и на основе сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров получения информации о пространственном распределении электронных дефектов в указанной решетке. Отметим, что соединение $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ было исследовано методами ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на изотопах ^{63}Cu [3] и ^{137}Ba [4]. Это позволяет расширить экспериментальное обоснование предлагаемой интерпретации данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$.

1. Методика эксперимента

Для исследований использовались керамические образцы состава $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$. Изотоп ^{67}Cu вводился в керамику путем диффузионного легирования в атмосфере кислорода при $700^\circ C$ в течение 2 часов.

Аналогичная процедура для соединений $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ реализует вхождение атомов ^{67}Cu в узлы

меди в соответствии с их естественной заселенностью [1,2]. Отметим, что контрольный отжиг образца $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ в аналогичных условиях не привел к изменению $T_c \sim 60 K$. Мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ снимались при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS .

2. Экспериментальные результаты

Спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ представляли собой набор нескольких линий различной интенсивности и ширины (рис. 1). Поскольку в структуре $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ имеется

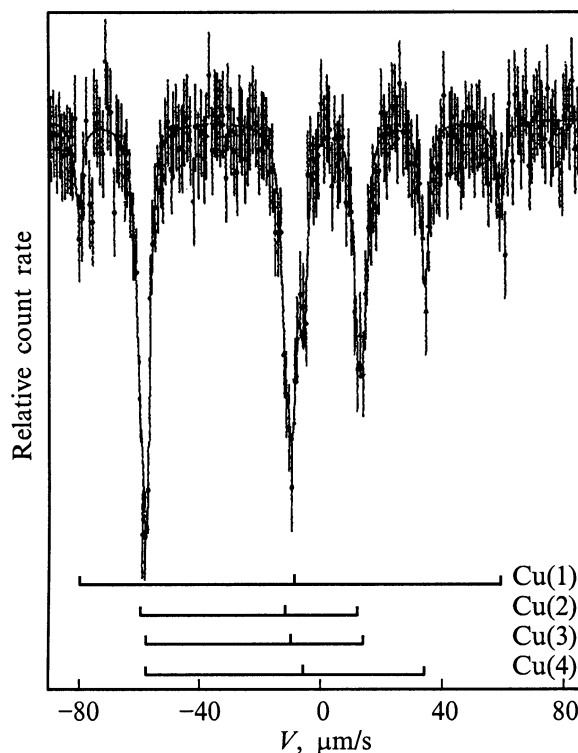


Рис. 1. Эмиссионный мессбауэровский спектр $^{67}Cu(^{67}Zn)$ соединения $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ при 4.2 К. Показано положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих зонду $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4).

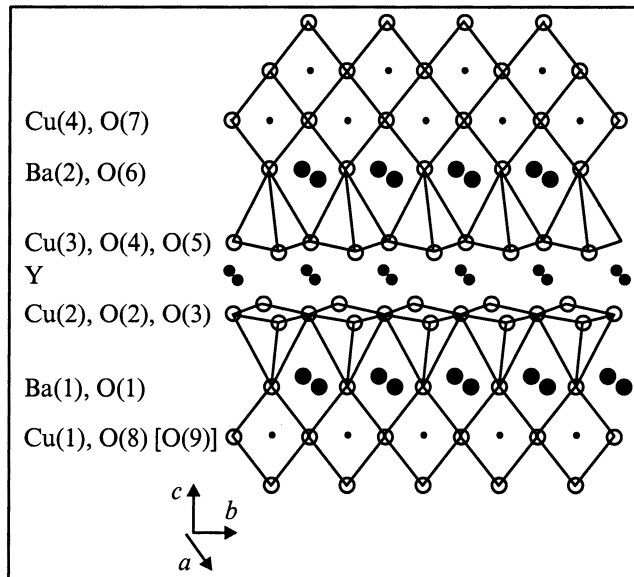


Рис. 2. Фрагмент элементарной ячейки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ [5].

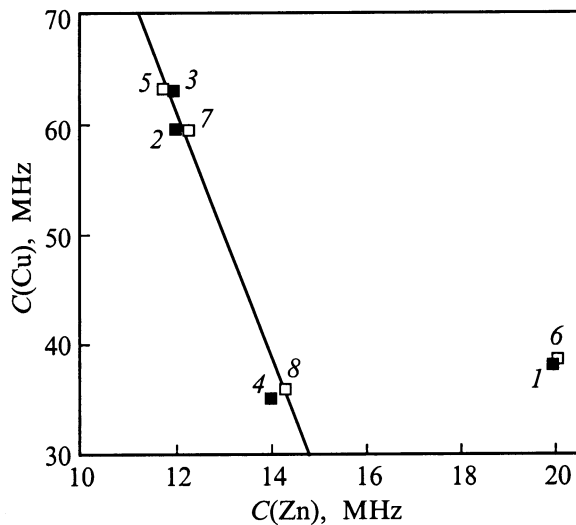


Рис. 3. Диаграмма $C(Cu) - C(Zn)$ для металлооксидов меди. Точками 1, 2, 3 и 4 нанесены данные для узлов Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$. Данные ЯМР ^{63}Cu взяты из [3]. Точками 5 и 6 нанесены данные для узлов Cu(1) и Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_7$ [1], а точками 7 и 8 — данные Cu(1) и Cu(2) в $YBa_2Cu_4O_8$ [2].

четыре неэквивалентные позиции меди (рис. 2) [5], то экспериментальные спектры были разложены на четыре квадрупольных триплета. Выбор варианта разложения экспериментальных спектров на триплеты и идентификация триплетов с центрами $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) были проведены исходя из того, что окружение Cu(2) и Cu(3) в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ схоже с окружением Cu(2) соответственно в $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$. Поэтому естественно было потребовать для узлов Cu(2) и Cu(3) в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ близость к нулю па-

раметра асимметрии тензора ГЭП, как это наблюдается для узлов Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_7$ [1] и $YBa_2Cu_4O_8$ [2]. Кроме того, были учтены заселенности узлов Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$. Оказалось, что этим требованиям удовлетворяет разложение, представленное на рис. 1. Параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для центров $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) представлены на рис. 3.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

В настоящее время при интерпретации экспериментальных данных ЯМР и ЯКР на изотопах ^{17}O , ^{63}Cu и ^{137}Ba для соединений $YBa_2Cu_3O_6$, $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ широко используются результаты расчетов тензора ГЭП квантово-механическим методом плоских волн в приближении локальной плотности [6–10]. Однако этот метод оказывается не пригодным для расчета тензора ГЭП в узлах Cu(2) (для всех перечисленных выше соединений теоретические и экспериментальные значения различаются более чем в 2 раза) и, что более существенно, этот метод не пригоден для расчета ГЭП на ядрах примесных зондов. Именно поэтому при интерпретации данных ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) мы использовали результаты расчетов ГЭП в рамках модели точечных зарядов.

Измеренная величина константы квадрупольного взаимодействия C представляет собой сумму двух членов

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

где V_{zz} и W_{zz} и U_{zz} — главные компоненты тензоров кристаллического (создается ионами кристаллической решетки), валентного (создается несферическими валентными электронами атома-зонда) и суммарного ГЭП, γ и R_0 — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

Для зонда $^{67}Zn^{2+}$ вкладом в тензор суммарного ГЭП от валентных электронов можно пренебречь, и тогда

$$C(Zn) \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}. \quad (2)$$

Тензор кристаллического ГЭП был рассчитан в рамках модели точечных зарядов. Компоненты тензора кристаллического ГЭП подсчитывали по формулам

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i (1/r_{ki}^3)(3p_{ki}^2/r_{ki}^2 - 1) = \sum_k e_k^* G_{ppk},$$

$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i (3p_{ki}q_{ki}/r_{ki}^5)^2 = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (3)$$

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 иона ki до рассматриваемого узла.

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

Примечание. Заряды получены в результате решения системы уравнений (4)–(6) в предположении, что заряды атомов иттрия, бария и меди равны соответственно +3, +2 и +2; модели AA, BB, AB и BA описаны в тексте.

Решеточные суммы G_{ppk} и G_{pqk} подсчитывали на ЭВМ. Использовались структурные данные [10], решетка записывалась в виде $Y_2Ba(1)_2Ba(2)_2Cu(1)Cu(2)_2Cu(3)_2Cu(4)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2O(5)_2O(6)_2O(7)_2O(8)_{1-x}O(9)_x$, где $0 \leq x \leq 1$. Обозначение атомных узлов соответствует данным [5] и показано на рис. 2. Индексу суммирования k в (3) по подрешеткам приписывались следующие значения:

$$\begin{array}{cccccccc}
 k = 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\
 \text{атом} & Y & Ba(1) & Ba(2) & Cu(1) & Cu(2) & Cu(3) & Cu(4) & O(1) \\
 k = 9 & 10 & 11 & 12 & 13 & 14 & 15 & 16 \\
 \text{атом} & O(2) & O(3) & O(4) & O(5) & O(6) & O(7) & O(8) & O(9).
 \end{array}$$

Для определения зарядов атомов решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ по данным ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$ имеется система 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)

$$\sum_k e_k^* [G_{zzkl} - P_{lm}G_{zckm}] = 0; \quad (4)$$

четыре уравнения для параметров асимметрии тензора ГЭП η в узлах Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4)

$$\sum_k e_k^* [G_{xxkl} - G_{yykl} - \eta_{zckl}] = 0, \quad (5)$$

$$\sum_k e_k^* [G_{xxkm} - G_{yykm} - \eta_m G_{zckm}] = 0; \quad (6)$$

уравнение электронейтральности

$$\begin{aligned}
 & 2e_1^* + 2e_2^* + 2e_3^* + e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + 2e_8^* \\
 & + 2e_9^* + 2e_{10}^* + 2e_{11}^* + 2e_{12}^* + 2e_{13}^* + 2e_{14}^* \\
 & + (1-x)e_{15}^* + xe_{16}^* = 0, \quad (7)
 \end{aligned}$$

где индексы l и m нумеруют узлы меди, к которым относятся данные ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$, и могут иметь значения 4 и 5, 4 и 6, 4 и 7 для указанных выше пар узлов; η_m и η_l — экспериментальные значения параметров асимметрии тензора ГЭП; $P_{lm} = eQU_{zzm}/eQU_{zzi}$ — отношение экспериментальных констант квадрупольного взаимодействия для $^{67}Zn^{2+}$ в соответствующих узлах.

Все уравнения (4)–(7) однородные, поэтому составленная из них система может определить заряды атомов лишь в единицах заряда одного из них. В качестве такого заряда удобно выбрать заряд ионов Y, который следует ожидать близким к их формально химическому ($+3e$) [1,2].

Уравнений (4)–(7) недостаточно для определения зарядов атомов пятнадцати подрешеток. Однако, учитывая, что коэффициенты перед зарядами анионов на порядок превосходят коэффициенты перед зарядами катионов, система (4)–(7) позволяет определить заряды анионов с точностью до малых поправок, зависящих от зарядов катионов. Как не имеющие физического смысла, мы отбрасывали решения, для которых получались 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 далее 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.

В качестве критериев выбора между решениями можно использовать корреляционные соотношения, установленные между данными ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$ и ЯМР ^{63}Cu для узлов меди в решетках металлооксидов меди: в работе [11] показано, что между величинами $C(Cu)$ (константа квадрупольного взаимодействия для зонда ^{63}Cu в узлах меди) и $C(Zn)$ (константа квадрупольного взаимодействия для зонда ^{67}Zn в узлах меди) существует соотношение

$$C(Cu) = 197 - 11.3C(Zn) \quad (8)$$

(здесь $C(Cu)$ и $C(Zn)$ даны в МГц), а основная причина отклонения от прямой 8 — различная ориентация главных осей суммарного и валентного ГЭП. В частности, это реализуется для узлов $Cu(1)$ в $YBa_2Cu_3O_7$ (рис. 3) [1].

Кроме того, в [11], показано, что между величинами $C(Cu)$ и V_{zz} существует соотношение

$$C(Cu) = 179 - 191.4V_{zz}, \quad (9)$$

и основная причина отклонения от прямой 9 — неправильный расчет тензора кристаллического ГЭП из-за несовершенства выбора зарядов атомов. Поэтому положение точек на диаграммах $C(Cu) - C(Zn)$ (рис. 3) и $C(Cu) - V_{zz}$ (рис. 4), отвечающих одинаковой позиции меди, можно использовать для отбора возможных вариантов распределения зарядов в решетке.

На рис. 3 представлены узлы $Cu(1)$, $Cu(2)$, $Cu(3)$ и $Cu(4)$ в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$. Видно, что точки $Cu(2)$, $Cu(3)$ и $Cu(4)$ удовлетворительно укладываются на прямую 8, подтверждая двухвалентность меди в соответствующих узлах решетки. Точка $Cu(1)$ явно отклоняется от прямой 8 и по аналогии с точкой $Cu(1)$ для $YBa_2Cu_3O_7$

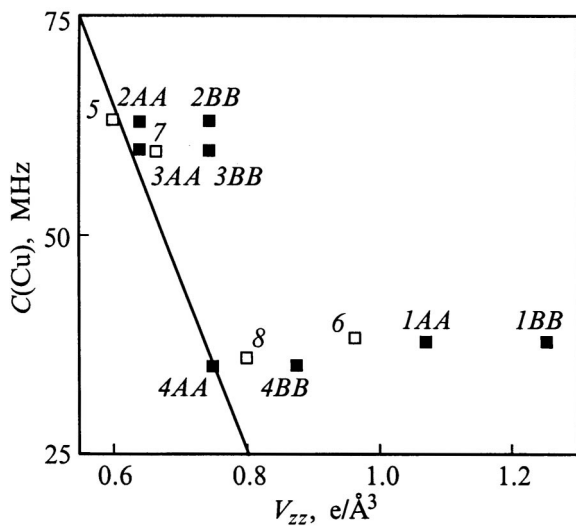


Рис. 4. Диаграмма $C(Cu) - V_{zz}$ для металлооксидов меди. Обозначения точек даны в подписи к рис. 3. Индексы AA и BB обозначают модели зарядового распределения, использованные при расчетах V_{zz} для узлов меди решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$.

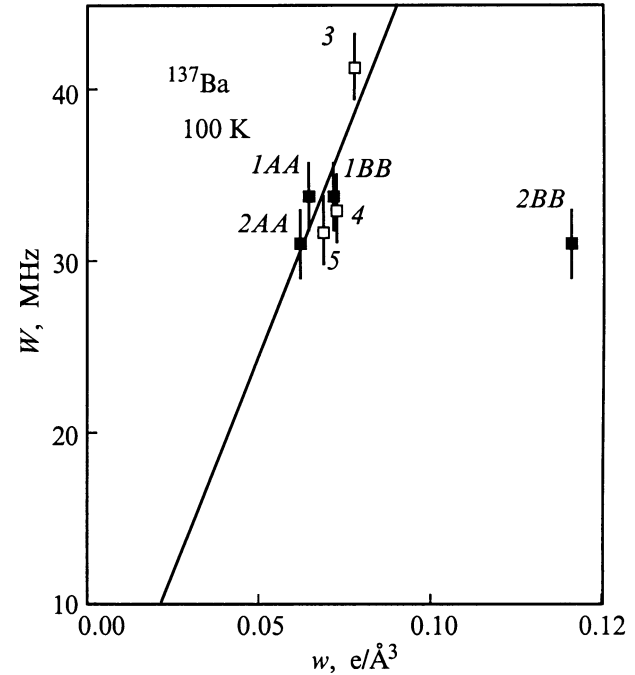


Рис. 5. Диаграмма $|w| - |W|$ для узлов бария. Обозначения: 1 и 2 — узлы $Ba(1)$ и $Ba(2)$ в $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$, 3, 4, 5 — узлы Ba в $YBa_2Cu_3O_6$, $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ соответственно. Данные ЯКР ^{137}Ba взяты из [4].

можно предположить, что это связано с различной ориентацией главных осей тензоров суммарного и валентного ГЭП.

Точки для $Cu(2)$, $Cu(3)$ и $Cu(4)$, для которых V_{zz} рассчитаны для модели AA , находятся вблизи от прямой 9 на рис. 4, тогда как расчет для модели BB , а также для моделей AB и BA приводит к существенному отклонению всех трех точек от прямой 9. Очевидно, этот факт может служить подтверждением справедливости модели AA .

Предпочтительность модели типа AA обнаруживается и при рассмотрении данных ЯКР ^{137}Ba в ряду соединений $YBa_2Cu_3O_6 - YBa_2Cu_3O_7 - YBa_2Cu_4O_8 - Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$. Отметим, что зонд $^{137}Ba^{2+}$ является кристаллическим; методом ЯКР авторами [4] для него в указанном ряду соединений измерены величины $W = (1/2)C \times (1 + \eta^2/3)^{1/2}$, 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. 5 приведена зависимость $|W| - |w|$ для узлов бария в указанных выше соединениях и видно, что данные для узлов $Ba(1)$ и $Ba(2)$ решетки $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ удовлетворительно укладываются на линейную зависимость только для случая расчета w по модели AA .

Таким образом, данные ЯМР и ЯКР на изотопах ^{63}Cu и ^{137}Ba согласуются с предложенной моделью пространственной локализации электронных дефектов.

Список литературы

- [1] V.F. Masterov, P.P. Seregin, F.S. Nasredinov, N.P. Seregin, M.A. Sagatov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **196**, 11 (1996).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ФТТ* **41**, 10, 1724 (1999).
- [3] R. Stern, M. Mali, I. Mangelschots, J. Roos, D. Brinkmann, J.-Y. Genoud, T. Graf, J. Muller. *Phys. Rev.* **B50**, 426 (1994).
- [4] A. Lombardi, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, A. Yakubowskii. *Physica* **C235–240**, 1651 (1994).
- [5] A.W. Hewat, P. Fischer, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Jilek. *Physica* **C167**, 579 (1990).
- [6] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha. *Phys. Rev.* **B42**, 2051 (1990).
- [7] J. Yu, A.J. Freeman, R. Podloucky, P. Herzig, P. Weinberger. *Phys. Rev.* **B43**, 532 (1991).
- [8] C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev.* **B44**, 5141 (1991).
- [9] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha. *Phys. Rev.* **B46**, 5849 (1992).
- [10] C.O. Rodriguez, G. Fabricius, M.G. Stachiotti, N.E. Christensen. *Phys. Rev.* **B56**, 14 833 (1997).
- [11] P.P. Seregin, V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, N.P. Seregin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **201**, 269 (1997).