

02:05

Абсолютные заряды атомов решетки $YBa_2Cu_3O_7$, полученные методом анализа параметров ядерного квадрупольного взаимодействия

© Г.А. Бордовский¹, Е.И. Теруков², А.В. Марченко¹,
П.П. Серегин^{1,¶}, А.В. Шалденкова¹

¹ Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

¶ E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2016 г.

Абсолютные значения зарядов атомов во всех узлах решетки $YBa_2Cu_3O_7$ найдены с использованием мессбауэровских данных на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{67}Ga (^{67}Zn), данных ЯМР/ЯКР на изотопах ^{17}O , ^{137}Ba и расчетов решеточного градиента электрического поля. Эти заряды соответствуют дырке, находящейся преимущественно в подрешетке цепочечного кислорода.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44541.16581

Эффективные заряды атомов, их электронная структура и пространственное распределение электронных дефектов (электронов и дырок) в кристаллических решетках определяют явление высокотемпературной сверхпроводимости металлооксидов меди типа $YBa_2Cu_3O_7$. Эта информация может быть получена в результате анализа квадрупольного взаимодействия (КВ), описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре.

Выделяют два источника ГЭП на ядрах атомов-зондов: ионы кристаллической решетки (кристаллический ГЭП) и несферические валентные электроны (валентный ГЭП) атома-зонда. Теоретические расчеты тензора ГЭП были проведены методом плоских волн в приближении локальной плотности (рассчитывается суммарный ГЭП), однако эти расчеты не привели к убедительным результатам [1], а также в рамках

модели точечных зарядов (рассчитывается тензор кристаллического ГЭП), причем для таких расчетов необходимы только рентгеноструктурные данные и не требуется введения априорных допущений об электронной структуре материала [2].

Экспериментальная информация о параметрах КВ может быть получена методами ядерного магнитного резонанса, ядерного квадрупольного резонанса (ЯМР/ЯКР) и эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС). Для надежной интерпретации экспериментальных данных в терминах тензора кристаллического ГЭП необходимо выполнение следующих условий: используемый зонд а priori должен находиться в определенном узле кристаллической решетки; введение зонда в решетку не должно приводить к образованию заряженных центров, компенсирующих избыточный заряд зонда; зонд должен иметь заполненную (или полузаполненную) валентную оболочку, чтобы для ядер зонда отсутствовал валентный ГЭП. Для случая $YBa_2Cu_3O_7$ такими зондами являются Ba^{2+} (ЯКР/ЯМР на изотопе ^{137}Ba) [3], O^{2-} (ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O) [4] и Zn^{2+} (ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), когда зонд $^{67}Zn^{2+}$ после радиоактивного распада ^{67}Cu стабилизируется в узлах меди, и на изотопах ^{67}Ga (^{67}Zn), когда зонд $^{67}Zn^{2+}$ после радиоактивного распада ^{67}Ga стабилизируется в узлах иттрия) [2]. В настоящей работе впервые реализован метод определения абсолютных величин эффективных зарядов атомов в решетке $YBa_2Cu_3O_7$ с использованием величин квадрупольного момента и коэффициента Штернхеймера для зонда $^{67}Zn^{2+}$, что позволило отказаться от определения эффективных зарядов атомов в относительных единицах.

Экспериментальными параметрами мессбауэровских и ЯМР/ЯКР спектров для кристаллических зондов являются постоянная квадрупольного взаимодействия

$$h\nu_Q = eQV_{zz}(1 - \gamma) \quad (1)$$

и параметр асимметрии тензора ГЭП

$$\eta_{exp} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}},$$

где h — постоянная Планка, ν_Q — частота квадрупольной прецессии, eQ — квадрупольный момент ядра-зонда (^{17}O , ^{67}Zn или ^{137}Ba), γ — коэффициент Штернхеймера ионов-зондов (O^{2-} , Zn^{2+} или Ba^{2+}), V_{zz} ,

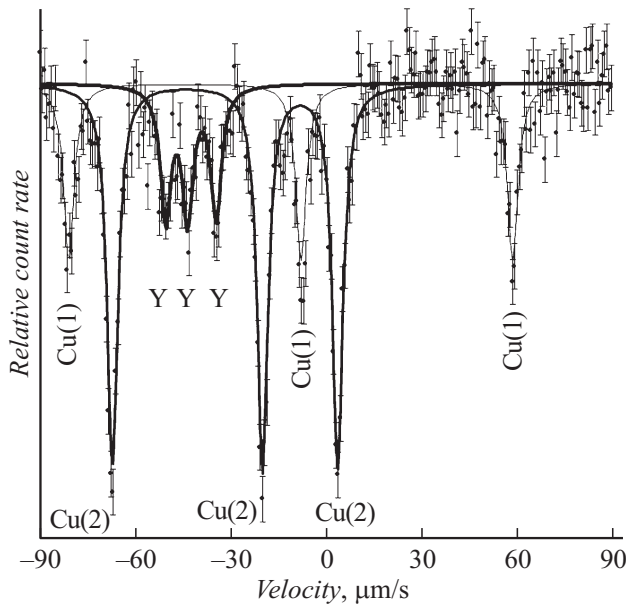


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

V_{yy} , V_{xx} — компоненты диагонализированного тензора кристаллического ГЭП (для них справедливо уравнение Лапласа $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$ и упорядочивающее неравенство $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq (|V_{xx}|)$).

Данные ν_Q и η_{exp} для узлов Y, Cu(1) и Cu(2) были получены нами методом ЭМС на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$. Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ готовились по керамической технологии с использованием одновременно изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga . Контрольные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имели температуру сверхпроводящего фазового перехода $T_c \sim 85$ К. Мессбауэровские спектры снимались при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS . Типичный спектр приведен на рис. 1, где показано положение трех квадрупольных триплетов, отвечающих центрами $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Y, Cu(1) и Cu(2). Результаты обработки мессбауэровских спектров сведены в табл. 1 вместе с экспериментальными значениями ν_Q , η_{exp} и

Таблица 1. Экспериментальные параметры КВ в узлах решетки $YBa_2Cu_3O_7$

Узел	Зонд	Метод	T, K	ν_Q, MHz	η_{exp}	z -ось ГЭП	Ссылка
Y	$^{67}Zn^{2+}$	ЭМС $^{67}Ga(^{67}Zn)$	4.2	-2.4(1)	0.7(1)		*
Ba	$^{137}Ba^{2+}$	ЯМР/ЯКР ^{137}Ba	4.2	56.64(1)	0.92(3)	с	[3]
Cu(1)	$^{67}Zn^{2+}$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	4.2	+20.1(3)	0.95(3)		*
Cu(2)	$^{67}Zn^{2+}$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	4.2	+11.8(3)	≤ 0.2		*
O(1)	$^{17}O^{2-}$	ЯМР/ЯКР ^{17}O	160	7.307(1)	0.32(2)	с	[4]
O(2)	$^{17}O^{2-}$	ЯМР/ЯКР ^{17}O	160	6.440(1)	0.24(2)	а или б	[4]
O(3)	$^{17}O^{2-}$	ЯМР/ЯКР ^{17}O	160	6.573(1)	0.21(2)	а или б	[4]
O(4)	$^{17}O^{2-}$	ЯМР/ЯКР ^{17}O	160	10.860(1)	0.41(2)	а или б	[4]

Примечание. * — результаты настоящей работы.

ориентациями z -осей тензоров ГЭП для узлов бария [3] и кислорода [4] (данные ЯМР/ЯКР).

Компоненты тензора кристаллического ГЭП рассчитывались в рамках модели точечных зарядов по соотношениям

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left[\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right] = \sum_k e_k^* G_{ppk},$$

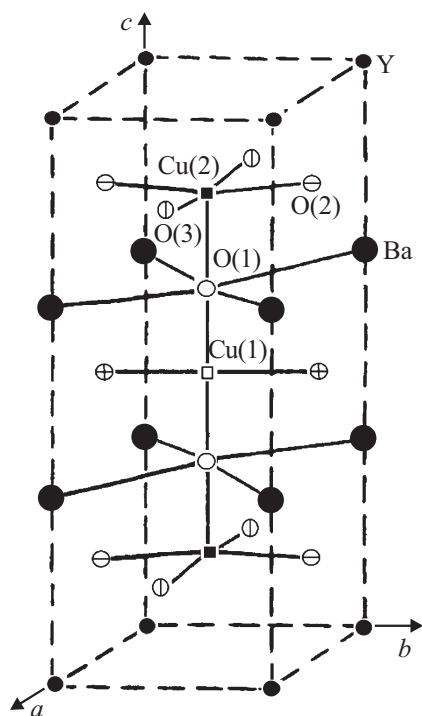
$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (2)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам, i — индекс суммирования по узлам подрешетки, q, p — декартовы координаты, e_k^* — эффективные заряды атомов k -подрешетки, r_{ki} — расстояние от ki -иона до рассматриваемого узла. Выбор главных осей тензора ГЭП x, y, z производится после подстановки зарядов в формулы (3).

При расчетах кристаллического ГЭП решетка $YBa_2Cu_3O_7$ представлялась в виде $YBa_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)$ (рис. 2), а индекс суммирования в (2) по подрешеткам принимал следующие значения:

$$k = \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \text{атом} & Y & Ba & Cu(1) & Cu(2) & O(1) & O(2) & O(3) & O(4). \end{matrix}$$

Для расчета тензора ГЭП структурные параметры взяты из [5].

Рис. 2. Элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Как следует из (1), сравнение расчетных V_{zz} и экспериментальных величин C_{exp} возможно, если известны величины квадрупольного момента ядра и коэффициента Штернхеймера атома-зонда. Авторы [2] для определения эффективных зарядов атомов в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ провели сравнение отношений постоянных квадрупольного взаимодействия для пар узлов меди и кислорода $P_{lm} = \frac{[eQV_{zz}]_{exp}}{[eQV_{zzm}]_{exp}}$ и главных компонент тензоров ГЭП для тех же пар (пара при $l, m = 3, 4$ соответствовала узлам меди Cu(1) и Cu(2), пары при $l, m = 5, 6; 5, 7; 5, 8; 8, 6$ и $8, 7$ — различным комбинациям узлов кислорода O(1), O(2), O(3) и O(4)). Значения $P_{l,m}$ не зависят от коэффициентов Штернхеймера и квадрупольных моментов ядра, поскольку относятся к одному и тому же

зонду. Однако эффективные заряды атомов в этом случае определены лишь в единицах заряда иттрия, что, естественно, снижает ценность информации. В настоящей работе реализован метод экспериментального определения эффективных зарядов атомов в решетке $YBa_2Cu_3O_7$ с использованием величины $Q(1 - \gamma) = 0.58(2)b$ для зонда $^{67}Zn^{2+}$ [6].

Для определения эффективных зарядов восьми атомов решетки $YBa_2Cu_3O_7$ с использованием данных МС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{67}Ga (^{67}Zn) и данных ЯМР/ЯКР на изотопах ^{17}O и ^{135}Ba необходимо составить систему восьми уравнений. Для этого могут быть использованы:

1) уравнение электронейтральности (обязательное уравнение)

$$e_1^* + 2e_2^* + e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + e_8^* = 0;$$

2) хотя бы одно из трех неоднородных уравнений типа

$$eQ(1 - \gamma) \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* G_{zzkl} = C_l$$

(где $l = 1, 3, 4$);

3) любые из шести однородных уравнений типа

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{zzkl} - P_{lm} G_{zzkm}] = 0, \tag{3}$$

где

$$P_{lm} = \frac{[eQV_{zzl}]_{exp}}{[eQV_{zzm}]_{exp}}$$

и $l, m = 3, 4; 5, 6; 5, 7; 5, 8; 8, 6; 8, 7$ (обязательно присутствие хотя бы одного уравнения, составленного для атомов кислорода);

4) любые из восьми однородных уравнений типа

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxkl} - G_{yykl} - \eta_l G_{zzkl}] = 0 \tag{4}$$

(где $l = 1, 3, 4, 5, 6, 8$).

При вычислении коэффициентов этой системы уравнений учитывалось, что главная ось тензора ГЭП для узлов $O(1)$, имеющих заполненные оболочки, должна совпадать с кристаллографической осью c , тогда

как для аналогичных узлов O(2), O(3) и O(4) главные оси тензоров ГЭП не должны совпадать с кристаллографической осью c [4]. Поскольку метод ЯМР на изотопе ^{17}O не дает ориентацию осей x и y тензоров ГЭП в узлах кислорода, то мы произвольно выбрали их совпадающими с кристаллографическими осями a и b , a и c , a и c для узлов O(1), O(2,3) и O(4) соответственно. Неопределенность знака постоянной квадрупольного взаимодействия для ^{17}O ведет к необходимости подставлять в уравнения (3) величин P_{lm} узлов кислорода как с положительным, так и с отрицательным знаками. Как не имеющие физического смысла отбрасывали решения, для которых получались отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов, а также не выполнялись условия, что главные оси тензоров кристаллических ГЭП в узлах Y и Ba совпадают с кристаллографическими осями a [7] и c [3] соответственно.

Всем этим требованиям удовлетворяют решения, полученные с использованием экспериментальных данных ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) (в узлах Cu(1) и Cu(2)), ^{67}Ga (^{67}Zn) (в узлах Y) и данных ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O (в узлах O(1), O(2) и O(3)). Пример такого решения (с использованием экспериментальных данных $C_3 = 1.00 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $C_4 = 0.59 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $P_{56} = 1.135$, $\eta_3 = 0.95$, $\eta_4 = 0$, $\eta_5 = 0.32$ и $\eta_6 = 0.24$):

$$\text{Y}^{3.0+} \text{Ba}_2^{22.0+} \text{Cu}(1)^{2.1+} \text{Cu}(2)^{22.1+} \text{O}(1)^{22.1-} \text{O}(2)^{2.0-} \text{O}(3)^{1.9-} \text{O}(4)^{1.3-} \quad (\text{A})$$

(погрешность в определении эффективных зарядов не превышает $\pm 0.1e$, где e — заряд электрона). Параметры тензора кристаллического ГЭП во всех узлах решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для этой модели сведены в табл. 2. Близкие к ним значения получаются при замене C_3 или C_4 на C_1 , а также P_{56} на P_{57} .

Эти решения соответствуют стандартным степеням окисления ионов во всех узлах, кроме цепочечного кислорода O(4), пониженный заряд которого может быть интерпретирован как дырка в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями O(4). Для апикального O(1) и плоскостных O(2,3) кислородов заряды близки к $-2e$, и это подтверждает сделанные при составлении уравнений (3) и (4) предположения о том, что эти ионы имеют заполненные электронные оболочки. При этом атомы O(4) имеют незаполненную оболочку, и попытки использовать данные ЯМР ^{17}O в узлах O(4) в уравнениях (3) и (4) дают неправдоподобные значения зарядов в других узлах. Заряды на узлах O(1), O(2) и O(3) несколько отличаются от $-2e$,

Таблица 2. Параметр асимметрии и компоненты тензора кристаллического ГЭП (в единицах $e/\text{Å}^3$) в узлах решетки $YBa_2Cu_3O_7$ для модели (А)

Узел	V_{aa}	V_{bb}	V_{cc}	η
Y	0.0177	0.1027	-0.1203	0.71
Ba	-0.1217	-0.0236	0.1453	0.68
Cu(1)	1.0001	-0.0260	-0.9749	0.95
Cu(2)	-0.2914	-0.2979	0.5893	0.01
O(1)	-0.1709	-0.3335	0.5044	0.32
O(2)	-0.1697	0.4482	-0.2785	0.24
O(3)	0.5195	-0.2266	-0.2930	0.13
O(4)	-0.1026	0.6171	-0.5145	0.67

Примечание. Тензоры ГЭП для всех узлов решетки диагональны в кристаллографических осях и поэтому вместо V_{xx} , V_{yy} и V_{zz} приводятся значения V_{aa} , V_{bb} и V_{cc} .

но варьирование экспериментальных параметров η_l и P_{lm} в пределах их погрешностей позволяет существенно приблизиться к этой величине.

Сравнение табл. 1 и 2 показывает, что для узлов Y, Cu(1) и Cu(2) наблюдаются совпадение знаков экспериментального и расчетного значений главной компоненты тензора ГЭП, а также близость величин экспериментального и расчетного значений параметра асимметрии тензора ГЭП. Видно также, что наблюдается близость величин экспериментального и расчетного значений параметра асимметрии тензора ГЭП для всех остальных узлов. Следовательно, модель (А) является хорошо апробированной моделью зарядового распределения атомов по узлам кристаллической решетки соединений $YBa_2Cu_3O_7$.

Таким образом, методом сравнения расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП для узлов меди, иттрия (ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn)), бария (ЯМР/ЯКР на изотопе ^{137}Ba) и кислорода (ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O) определены абсолютные значения эффективных зарядов всех атомов решетки $YBa_2Cu_3O_7$, причем получено соответствие стандартным степеням окисления ионов во всех узлах, кроме цепочечного кислорода O(4), пониженный заряд которого интерпретируется как дырка в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями O(4).

Список литературы

- [1] *Singh D.J., Schwarz K., Blaha P.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 5849.
- [2] *Бордовский Г.А., Теруков Е.И., Марченко А.В., Серегин П.П.* // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 2094.
- [3] *Егоров А.В., Краббес Г., Лютгемейер Г., Якубовский А.Ю.* // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. С. 1231.
- [4] *Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1865.
- [5] *Francois M., Junod A., Yvon K.* et al. // Sol. State Commun 1988. V. 66. P. 1117.
- [6] *Seregin N., Marchenko A., Seregin P.* Emission Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors. Saarbrücken. Verlag: Lap Lamert. Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2015. 325 p.
- [7] *Wortmann G., Kolodziejczyk A., Bergold M.* et al. // Hyperfine Interact. 1989. V. 50. P. 555.