

## Ядерное квадрупольное взаимодействие и эффективные заряды атомов в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

В.А. Доронин, А.В. Марченко

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена  
(Санкт-Петербург, Россия)

## Nuclear Quadrupole Interaction and Effective Charges of Atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Crystals

V.A. Doronin, A.V. Marchenko

A.I. Herzen State Pedagogical University of Russia (St. Petersburg, Russia)

Проведено сопоставление параметров эмиссионных мессбауэровских спектров на изотопах  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57\text{m}}\text{Fe}$ ),  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{155}\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Gd}$ ) и параметров ядерного магнитного резонанса на изотопах  $^{17}\text{O}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  с расчетными параметрами решеточно-го тензора градиента электрического поля для всех узлов кристаллических решеток высокотемпературных сверхпроводников на основе металлооксидов меди  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Согласие экспериментальных и расчетных параметров тензора градиента электрического поля может быть получено только для моделей, когда дырка, возникающая за счет нестехиометричности соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  или аливалентного замещения  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в соединениях  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , находится преимущественно в подрешетке цепочечного (в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) или плоскостного (в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) кислорода. Подтверждение предложенной модели пространственного распределения электронных дефектов в решетках  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1 - 1.0$ ) было получено путем сравнения расчетных зависимостей отношения главных компонент тензоров градиента электрического поля в узлах лантана и меди с отношением постоянных квадрупольного взаимодействия в этих узлах для зондов  $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$ ,  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{155}\text{Ga}^{3+}$ . Наблюдаемые зависимости могут быть количественно объяснены, если дырка локализуется преимущественно в позициях атомов планарного кислорода. С использованием этих моделей определены коэффициенты Штернхеймера для зондов  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ,  $^{137}\text{Ba}^{2+}$  и  $^{17}\text{O}^{2-}$ .

**Ключевые слова:** параметры ядерного квадрупольного взаимодействия, мессбауэровская спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, высокотемпературные сверхпроводники.

A comparison was made of the parameters of the Mössbauer emission spectra on  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57\text{m}}\text{Fe}$ ),  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{155}\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Gd}$ ) isotopes and the  $^{17}\text{O}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  nuclear magnetic resonance parameters with the calculated parameters of the lattice tensor of the electric field gradient for all sites of crystal lattices high-temperature superconductors based on copper metal oxides  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Agreement between the experimental and calculated parameters of the electric field gradient tensor can be obtained only for models when the hole arising due nonstoichiometry compounds  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  or aliovalent substitution of  $\text{La}^{3+}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  in the compounds  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , is preferably in the sublattice chain (in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) or planar (in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) oxygen. Confirmation of the proposed model of the spatial distribution of electronic defects in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  lattices ( $x = 0.1 - 1.0$ ) was obtained by comparing the calculated dependences of the ratio of the principal components of the electric field gradient tensors at lanthanum and copper nodes with the ratio of the quadrupole interaction constant at these nodes for  $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$ ,  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  probes and  $^{155}\text{Ga}^{3+}$ . The observed dependences can be quantitatively explained if the hole is localized mainly in the positions of the planar oxygen atoms. The Sternheimer coefficients for  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ,  $^{137}\text{Ba}^{2+}$  and  $^{17}\text{O}^{2-}$  probes were determined using these models.

**Key words:** nuclear quadrupole interaction parameters, Mössbauer spectroscopy, nuclear magnetic resonance, high-temperature superconductors.

### 1. Введение

Определение эффективных зарядов атомов в узлах кристаллической решетки является одной из важных задач физики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1]. Сведения о зарядах атомов могут быть получены из анализа параметров ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ), т.е. взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра-зонда с градиентом электрического поля (ГЭП) на нем.

Для атом-зонда с полностью (или наполовину) заполненной валентной оболочкой (решеточный зонд) следует учитывать только ГЭП, создаваемый ионами кристаллической решетки (решеточный ГЭП):

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

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}, \quad (2)$$

где  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  — компоненты диагонализированного тензора решеточного ГЭП,  $\eta$  — параметр асимметрии этого тензора,  $\gamma$  — коэффициент Штернхеймера, который учитывает экранирование внутренними электронными оболочками атома ГЭП, создаваемого внешними зарядами.

Экспериментальная информация о параметрах тензора ГЭП в решетках  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  известна на кристаллических зондах  $^{17}O^{2-}$  [2–4],  $^{137}Ba^{2+}$  [5] (методом ядерного магнитного резонанса, ЯМР) и была получена нами для кристаллических зондов  $^{57m}Fe^{3+}$ ,  $^{67}Zn^{2+}$  и  $^{155}Gd^{3+}$  (методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, ЭМС) (см. также [6, 7]).

Экспериментальными параметрами мессбауэровских спектров и спектров ЯМР для кристаллических зондов являются параметр асимметрии тензора решеточного ГЭП  $\eta_{exp} = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  и постоянная квадрупольного взаимодействия

$$C_{exp} = e Q V_{zz} (1 - \gamma) = \alpha V_{zz}, \quad (3)$$

где  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  и  $e Q$  — квадрупольный момент ядра-зонда.

В настоящей работе реализован метод определения эффективных зарядов атомов в решетках  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  с использованием значений  $\alpha = 20.1(3) \text{ MHz} \cdot \text{Å}^3/e$  для зонда  $^{67}Zn^{2+}$  и  $\alpha = 14.9 \text{ MHz} \cdot \text{Å}^3/e$  для зонда  $^{17}O$ , что позволяет отказать от выражения эффективных зарядов в относительных единицах.

### 2. Методика эксперимента

Сверхпроводящие образцы  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  готовились методом спекания спресованных порошков оксидов меди, бария, стронция, иттрия и лантана при 950 °С в течение 2 часов в атмосфере кислорода [8]. Для  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  температура перехода в сверхпроводящее состояние была 91 и 37 К соответственно. Закись меди  $Cu_2O$  была получена прокалкой  $CuO$  в вакууме. Мессбауэровские источники  $^{57}Co$  и  $^{155}Eu$  готовились путем добавления нитратов кобальта или европия, меченые радиоактивными изотопами  $^{57}Co$  и  $^{155}Eu$  в исходную шихту. Мессбауэровские источники  $^{67}Cu$  и  $^{67}Ga$  готовились методом диффузии при температурах 500–650 °С соответствующих короткоживущих изотопов в готовую керамику. Мессбауэровские спектры снимались при 80 К ( $^{57}Co$ ,  $^{155}Eu$ ) и 4.2 К ( $^{67}Cu$ ,  $^{67}Ga$ ) с поглотителями  $K_4^{57}Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ,  $^{155}GdPd_3$  и  $^{67}ZnS$  соответственно.

Компоненты тензора решеточного ГЭП рассчитывались в рамках модели точечных зарядов. Решеточные суммы подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сфер радиуса 30 Å. При расчетах решеточного ГЭП элементарные ячейки  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  представлялась в виде  $YBa_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)$  и  $(La,Sr)_{2-x}CuO(1)_2O(2)_2$  соответственно. Зависимости параметров элементарной ячейки от  $x$  и положение атомов в элементарной ячейке задавались согласно данным в источниках [9, 10].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты обработки мессбауэровских спектров и литературные данные ЯКВ узлов бария [5] и кислорода [2, 3] сведены в таблице.

Экспериментальные параметры ЯКВ в узлах решеток  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $YBa_2Cu_3O_6$  и  $Cu_2O$

Соединение	Узел	Зонд	Метод	$C_{exp}$ , MHz	$\eta_{exp}$	z-ось	Ссылка	
$YBa_2Cu_3O_7$	Y	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Ga(^{67}Zn)$	-2.2(3)	0.8(1)	c	[*]	
	Ba	$^{137}Ba$	ЯМР $^{137}Ba$	56.4(1)	0.94(2)	c	[5]	
	Cu(1)	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	+20.1(3)	0.95(3)		[*]	
	Cu(2)	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	+11.8(3)	≤ 0.2		[*]	
	O(1)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	7.3(1)	0.32(2)	c	[2, 3]	
	O(2)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	6.4(1)	0.24(2)	b	[2, 3]	
	O(3)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	6.6(1)	0.21(2)	a	[2, 3]	
$Cu_2O$	O(4)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	10.9(1)	0.41(2)	b	[2, 3]	
	Cu	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	-22.0(3)	≤ 0.2		[*]	
	$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	La, Sr	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Ga(^{67}Zn)$	-2,7(2)	≤ 0.2		[*]
		Cu	$^{67}Zn$	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	11.4(5)	≤ 0.2		[*]
	O(1)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	1.33(13)	0.0		[4]	
	O(2)	$^{17}O$	ЯМР $^{17}O$	4.6(2)	0.36(2)		[4]	

[\*] — результаты настоящей работы.

### 3.1. Решетка $YBa_2Cu_3O_7$

Величина  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  для зонда  $^{67}Zn^{2+}$  была определена нами путем сравнения величин  $C_{exp}$  и  $V_{zz}$  для узлов меди в решетке  $Cu_2O$ . Если принять модель распределения зарядов по узлам  $Cu^+_2O^{2-}$ , то расчетное значение  $V_{zz}$  составляет  $-1.093e/\text{Å}^3$ , и это приводит к величине  $\alpha = 20.1(3) \text{ МГц}\cdot\text{Å}^3/e$ .

Для определения восьми эффективных зарядов была составлена система восьми уравнений с использованием данных ЭМС и ЯМР. К этим уравнениям относятся: уравнение электронейтральности; уравнение для величин  $V_{zz}$  и  $C_{exp}$  зонда  $^{67}Zn$  в узлах иттрия; уравнение для отношения величин  $C_{exp}$  зонда  $^{67}Zn$  для цепочечной  $Cu(1)$  и планарной  $Cu(2)$  меди и отношения главных компонент тензоров ГЭП для тех же узлов; уравнение для отношения величин  $C_{exp}$  зонда  $^{17}O$  для узлов кислорода и отношения главных компонент тензоров ГЭП для тех же узлов; четыре уравнения для расчетных и экспериментальных величин параметров асимметрии тензоров ГЭП узлов  $Cu(1)$ ,  $Cu(2)$ ,  $O(1)$  и  $O(2)$ . Как не имеющие физического смысла были отброшены решения с отрицательными зарядами катионов или положительными зарядами анионов.

Все полученные эффективные заряды отвечают существенно пониженному заряду атомов цепочечного кислорода  $O(4)$  и заметному отклонению от стандартного значения заряда для атомов планарного кислорода  $O(3)$

$$Y^{3+}Ba^{2+}_2Cu(1)^{2+}Cu(2)^{2+}O(1)^{2-}O(2)^{2-}O(3)^{1.85-}O(4)^{1.30-}, \quad (4)$$

что может быть интерпретировано как существование дырки в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями  $O(4)$  и  $O(3)$ .

Для модели (4) были рассчитаны параметры тензора решеточного ГЭП в узлах кислорода, и с использованием данных ЯМР на изотопе  $^{17}O$  получено для зонда  $^{17}O^{2-}$  значение  $\alpha = 14.9 \text{ МГц}\cdot\text{Å}^3/e$ .

### 3.2. Решетки $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Для определения эффективных зарядов решетки  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  была составлена система четырех урав-

нений: уравнение электронейтральности; уравнение для величин  $V_{zz}$  и  $C_{exp}$  зонда  $^{67}Zn$  в узлах меди; уравнение для величин  $V_{zz}$  и  $C_{exp}$  зонда  $^{17}O$  в узлах апикального кислорода  $O(1)$ ; уравнение для расчетных и экспериментальных величин параметров асимметрии тензоров ГЭП узлов  $O(1)$ . Эффективные заряды были получены с использованием данных таблицы и ранее определенных величин  $\alpha$  для зондов  $^{67}Zn$  и  $^{17}O$ . Видно, что модель  $(La_{1.85}Sr_{0.15})^{2.925+}Cu^{2+}O(1)^{2-}O(2)^{1.925-}$  отвечает пониженному заряду атомов  $O(2)$ , что может быть следствием существования дырки в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями планарного кислорода.

Подтверждение предложенной модели пространственного распределения электронных дефектов в решетках  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  было получено в результате сравнения расчетных зависимостей  $P(x) = [V_{zz}]_x/[V_{zz}]_{x=0.1}$  и экспериментальных зависимостей  $P_{exp}(x) = [C_{exp}]_x/[C_{exp}]_{x=0}$  в узлах лантана и меди (данные ЭМС на изотопах  $^{57}Co$  ( $^{57m}Fe$ ),  $^{67}Cu$  ( $^{67}Zn$ ),  $^{67}Ga$  ( $^{67}Zn$ ) и  $^{155}Eu$  ( $^{155}Gd$ )). Расчет  $P(x)$  проведен для четырех моделей: дырка находится либо в подрешетке меди, либо в подрешетке  $O(1)$ , либо в подрешетке  $O(2)$ , либо дырка распределена между подрешетками  $O(1)$  и  $O(2)$ . Оказалось, что согласование расчетных и экспериментальных зависимостей может быть получено, если дырка локализуется преимущественно в позициях атомов планарного кислорода.

## 4. Заключение

Методом сравнения величин  $C_{exp}$  и  $V_{zz}$  показано, что эффективные заряды всех атомов решеток  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  соответствуют стандартным степеням их окисления за исключением атомов цепочечного кислорода для  $YBa_2Cu_3O_7$  и планарного кислорода для  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Пониженный заряд этих атомов объясняется локализацией на них дырок, возникающих либо из-за нестехиометричности кристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$ , либо из-за замещения ионов  $La^{3+}$  на ионы  $Sr^{2+}$  в кристаллах  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ .

## Библиографический список

1. Seregin N., Marchenko A., Seregin P. Emission Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors. Germany: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken, 2012.
2. Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H., Fisk Z. and other.  $^{17}O$  NMR study of local spin susceptibility in aligned  $YBa_2Cu_3O_7$  powder // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 63.
3. Tomeno I., Machi T., Tai K., Koshizuka N., Kambe S., Hayashi A., Ueda Y. NMR study of spin dynamics at planar

oxygen and copper sites in  $YBa_2Cu_3O_8$  // Physical Review B. 1994. Vol. 49.

4. Ishida K.  $^{17}O$  and  $^{63}Cu$  NMR Investigations of high- $T_c$  superconductor  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  with  $T_c = 38 \text{ K}$  / K. Ishida, Y. Kitaoka, G. Zheng // Phys. Soc. Jap. 1991. V. 60.

5. Shore J. Barium nuclear resonance spectroscopic study of  $YBa_2Cu_3O_7$ . / J. Shore, S. Yang, J. Haase, D. Schwartz, Y. Oldfield // Physical Review B. 1992. Vol. 46.

6. Доронин В.А., Рабчанова Т.Ю., Серегин П.П. Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди решеток высокотем-

пературных сверхпроводников, изученные методом мессбауэровской спектроскопии // Известия Российского государственного университета им. А.И. Герцена. 2013. № 157.

7. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Доронин В.А., Рабчанова Т.Ю., Серегин П.П. Тензор градиента электрического поля в позициях редкоземельных металлов в решетках  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 4.

8. LePage Y., Siegrist T., Sunshine S.A., Schneemeyer L.P., Murphy D.W. and other. Neutron diffraction of atomic displacements in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // Phys.Rev. B. 1987. Vol. 36.

9. Iyon K., Francois M. Crystal structure of high- $T_c$  oxides // Zeitschrift fur Physik B. Condensed Matter. 1989. Vol. 76.

10. Tarascon J.M., Greene L.H. Superconductivity at 40 K in the oxygen-defect  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  // Science. 1987. Vol 236.