
**ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ ВТСП КЕРАМИК $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,
ОПРЕДЕЛЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ
ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

© 2019 г. А. В. Марченко¹, Ф. С. Насредин²,
В. С. Киселев¹, П. П. Серегин^{1, *}, К. Б. Шахович¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

*e-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2018 г.

После доработки 13.04.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Методом сравнения рассчитанных (модель точечных зарядов) и экспериментальных (мессбауэровская спектроскопия и ядерный магнитный резонанс) параметров ядерного квадрупольного взаимодействия показано, что эффективные заряды всех атомов решеток сверхпроводящих керамик $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ соответствуют стандартным степеням их окисления за исключением атомов плоскостного кислорода, пониженный заряд которых интерпретируется как результат локализации на них дырки, возникающей при замещении ионов La^{3+} на Sr^{2+} .

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, ядерное квадрупольное взаимодействие, мессбауэровская спектроскопия, эффективные заряды

DOI: 10.1134/S0132665119010141

ВВЕДЕНИЕ

Замещение ионов La^{3+} на Sr^{2+} в структуре керамических твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ сопровождается появлением сверхпроводимости и решающую роль в этом процессе играют дырки, возникающие при замещении [1] (под дыркой понимается незаполненная валентная связь, которая проявляет себя как положительный заряд, численно равный заряду электрона). Пространственную локализацию дырок в решетках $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ можно установить путем сравнения экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ), определенных методами эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) или ядерного магнитного резонанса (ЯМР), и параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП), рассчитанных в рамках модели точечных зарядов [2].

Параметрами диагонализированного тензора ГЭП на ядрах-зондах в кристаллической решетке являются его главная компонента U_{zz} и параметр асимметрии $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$, где компоненты тензора ГЭП U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} связаны соотношениями $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$ и $|U_{xx}| \leq |U_{yy}| \leq |U_{zz}|$.

Параметрами ЯКВ являются постоянная квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$ (здесь eQ – квадрупольный момент ядра-зонда) и η , причем в общем случае

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R)W_{zz}, \quad \eta = (1/U_{zz})[(1 - \gamma)V_{zz}\eta_{\text{lat}} + (1 - R)W_{zz}\eta_{\text{val}}], \quad (1)$$

где V_{zz} , W_{zz} , U_{zz} – главные компоненты тензоров решеточного, валентного и суммарного ГЭП, $\eta_{\text{lat}} = (V_x - V_{yy})/V_{zz}$, $\eta_{\text{val}} = (W_{xx} - W_{yy})/W_{zz}$ – параметры асимметрии тензоров решеточного и валентного ГЭП, γ и R – коэффициенты Штернхеймера, которые учитывают антиэкранирование и экранирование внутренними электронными оболочками атома-зонда ГЭП, создаваемого внешними зарядами.

Для зондов с полностью (или наполовину) заполненной валентной оболочкой $W_{zz} \approx 0$ (такой зонд называется кристаллическим), расчет тензора кристаллического ГЭП можно проводить в рамках модели точечных зарядов, а экспериментальные параметры ЯКВ C_{exp} и η_{exp} сопоставляются с расчетными параметрами тензора кристаллического ГЭП:

$$\eta_{\text{lat}} \text{ и } C = \alpha V_{zz}, \text{ где } \alpha = eQ(1 - \gamma). \quad (2)$$

Такое сопоставление при наличии данных для достаточного числа зондов позволяет определить эффективные заряды всех атомов решетки.

При исследовании твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ методом ЭМС условия кристалличности зондов выполняются для изотопов ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) [3]. После распада материнских ядер ^{67}Cu и ^{67}Ga в узлах меди или лантана оказывается зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$ со сферически симметричной $3d^{10}$ -оболочкой. Время жизни мессбауэровского уровня ^{67}Zn составляет $\sim 10^{-5}$ с, что недостаточно для образования дефектов, компенсирующих разницу зарядов мессбауэровского зонда и замещаемого иона. В результате локальное окружение примесных атомов цинка в решетках $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ оказывается таким же, как у замещаемых атомов меди и лантана. Все это позволяет определить параметры тензора кристаллического ГЭП, создаваемого в узлах лантана и меди ионами кристаллической решетки.

В настоящей работе пространственное распределение зарядов в решетках твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ определено путем сравнения рассчитанных (модель точечных зарядов) и экспериментальных параметров ЯКВ. Для определения эффективных зарядов всех атомов решетки данных ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) оказалось недостаточно, были привлечены данные ЯМР изотопе ^{17}O [5]. В процедуре сравнения были использованы величины $\alpha = eQ(1 - \gamma)$ для зондов $^{17}\text{O}^{2-}$ и $^{67}\text{Zn}^{2+}$, экспериментально определенные в работе [4]. Чтобы дополнительно проверить полученное пространственное распределение электронных дефектов были измерены эмиссионные мессбауэровские спектры на изотопах ^{57}Co (^{57m}Fe) и ^{155}Eu (^{155}Gd) в катионных узлах решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.1-1.0$) и проведен анализ зависимостей их параметров ядерного квадрупольного взаимодействия от состава твердых растворов.

Методика эксперимента. В решетках твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ атомы лантана (стронция) и меди занимают единственные позиции, атомы кислорода занимают две неэквивалентные позиции, обозначаемые как O(1) (апикальный кислород) и O(2) (планарный кислород) (рис. 1) [6]. Решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, состоят из четырех подрешеток, что описывается структурной формулой $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}(\text{I})_2\text{O}(\text{O})_2$. Расчет компонент тензора кристаллического ГЭП проведен на ЭВМ в рамках модели точечных зарядов:

$$V_{\alpha\alpha} = \sum_k e_k \sum_n \frac{1}{r_{kn}^3} \left(\frac{3\alpha_{kn}^2}{r_{kn}^2} - 1 \right) = \sum_k e_k G_{\alpha\alpha k}, \quad V_{\alpha\beta} = \sum_k e_k \sum_n \frac{3\alpha_{kn}\beta_{kn}}{r_{kn}^5} = \sum_k e_k G_{\alpha\beta k}, \quad (3)$$

где k – индекс суммирования по подрешеткам, n – индекс суммирования по узлам подрешетки, α и β – декартовы координаты, e_k – эффективные заряды атомов k -подрешетки, r_{kn} – расстояние от kn -иона до рассматриваемого узла. Суммирование про-

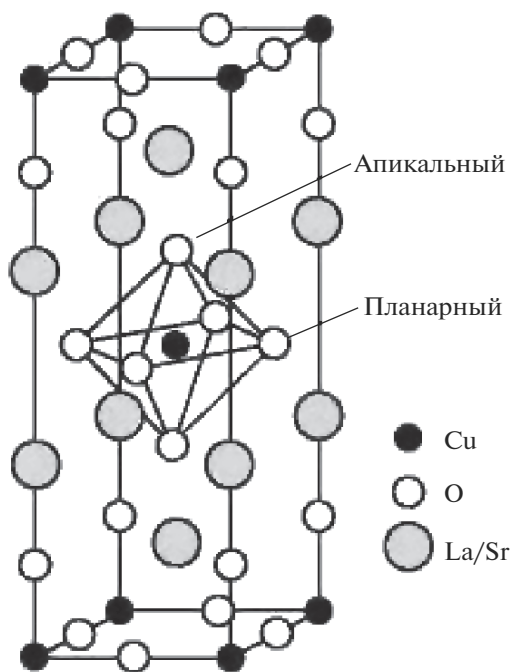


Рис. 1. Элементарная ячейка $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

водили внутри сферы радиуса 30 \AA (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах). Зависимости параметров элементарной ячейки от x взяты из [7], положение атомов в элементарной ячейке задавали согласно [6], а индекс суммирования в (3) по подрешеткам k принимал следующие значения: для La $k = 1$, для Cu – 2, O(1) – 3, O(2) – 4.

Эффективные заряды e_k – это заряды, которые требуются для описания электрического поля ионов кристаллической решетки с помощью кулоновского потенциала. Заряды e_k не следует рассматривать как точные значения электрических зарядов ионов в узлах кристаллической решетки. Есть два обстоятельства, которые необходимо учитывать при оценке полученных значений эффективных зарядов: величины e_k получены в предположении отсутствия валентного ГЭП на ядрах-зондах (для реальных зондов это условие выполняется только с некоторой точностью). Модель точечных зарядов требует сферичности ионов – источников ГЭП (отклонение распределения заряда в ионах хотя бы одной из подрешеток от сферического будет описываться как отклонение эффективных зарядов от “истинных” для ионов во всех узлах). Эффективные заряды дают хорошее представление о валентных состояниях ионов в узлах решетки и о существенных отклонениях от стандартных валентных состояний.

Для исследований были использованы образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: ^{57}Co , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: ^{67}Cu , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: ^{67}Ga и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: ^{155}Eu ($x = 0.1-1.0$). Синтез образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ проводили по керамической технологии [7]. Шихту составляли из смеси оксидов меди, лантана и карбонатов бария и стронция. Все реактивы марки “х. ч.” Полученные образцы с $x \leq 0.3$ были однофазными, имели структуру типа K_2NiF_4 с температура-

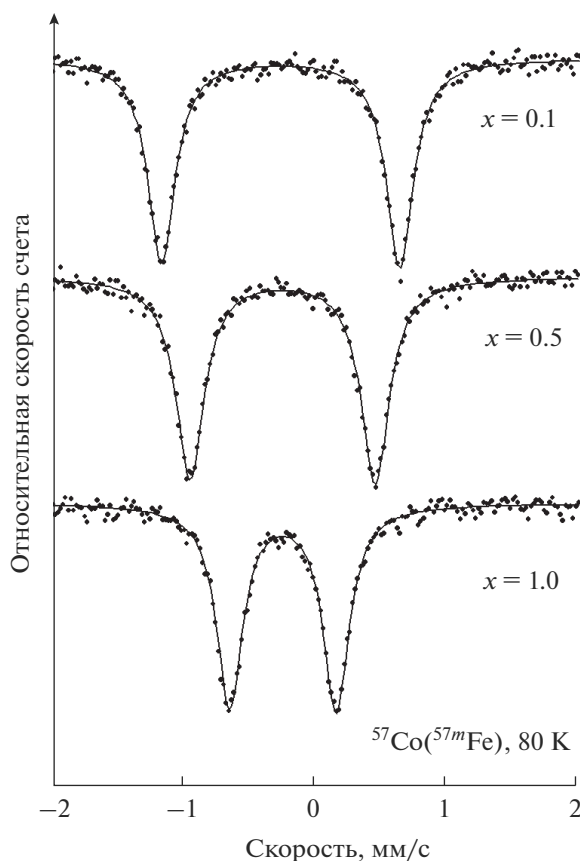


Рис. 2. Мессбауэровские спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4:^{57}\text{Co}$ для $x = 0.1, 0.5$ и 1.0 при 80 K .

ми перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 25, 37, 32$ и $<4.2\text{ K}$ соответственно для $x = 0.1, 0.15, 0.2$ и 0.3 (и это согласуется с литературными данными [7]). Образцы с $x \geq 0.4$ содержали небольшое количество второй фазы ($<5\%$) [7].

Мессбауэровские источники ^{57}Co и ^{155}Eu готовили путем добавления нитратов кобальта или европия, меченые радиоактивными изотопами ^{57}Co и ^{155}Eu в исходную шихту. Мессбауэровские источники ^{67}Cu и ^{67}Ga готовили методом диффузии соответ-

Таблица 1. Экспериментальные параметры ЯКВ в узлах решетки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

Узел	Зонд	Метод	C_{exp} , MHz	η_{exp}	Ссылка
La, Sr	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	ЭМС $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$	$-2.7 (2)$	≤ 0.2	[*]
Cu	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$	$11.4 (5)$	≤ 0.2	[*]
O(1)	$^{17}\text{O}^{2-}$	ЯМР ^{17}O	$1.33 (13)$	0.0	[5]
O(2)	$^{17}\text{O}^{2-}$	ЯМР ^{17}O	$4.6 (2)$	$0.36 (2)$	[5]

[*] – Результаты настоящей работы.

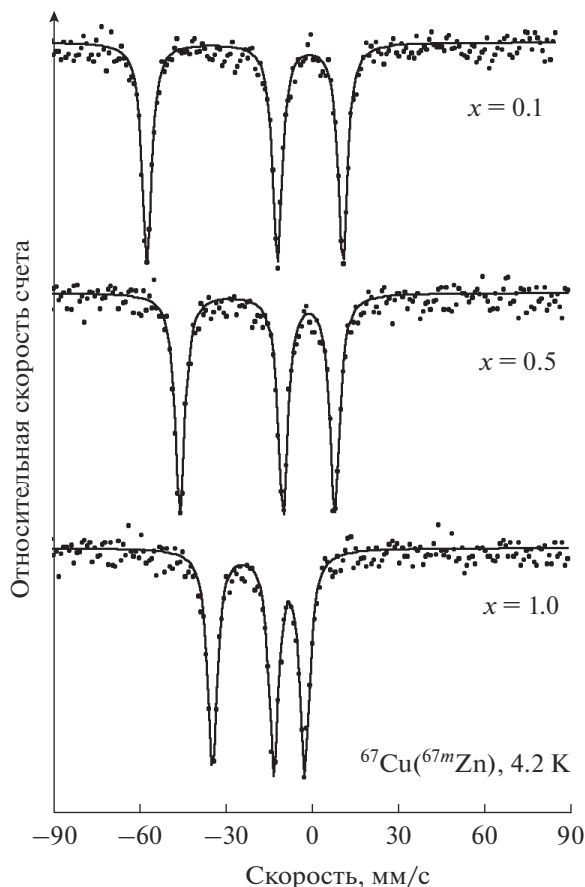


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\cdot^{67}\text{Cu}$ для $x = 0.1, 0.5$ и 1.0 при 4.2 K .

ствующих короткоживущих изотопов в готовую керамику. Для нелегированных образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин T_c .

Мессбауэровские спектры снимали при 80 K (^{57}Co , ^{155}Eu) и 4.2 K (^{67}Cu , ^{67}Ga) с поглотителями $\text{K}_4^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $^{155}\text{GdPd}_3$ и ^{67}ZnS соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Типичные эмиссионные мессбауэровские спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\cdot^{57}\text{Co}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\cdot^{67}\text{Cu}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\cdot^{67}\text{Ga}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\cdot^{155}\text{Eu}$ приведены на рис. 2–5, а результаты их обработки сведены в табл. 1 и на рис. 6 и 7.

Для определения эффективных зарядов решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ была составлена система четырех уравнений. Уравнение электронейтральности

$$2e_1 + e_2 + 2e_3 + 2e_4 = 0. \quad (4)$$

Уравнение для рассчитанной главной компоненты тензора ГЭП и экспериментальной постоянной квадрупольного взаимодействия зонда ^{67}Zn в узлах лантана

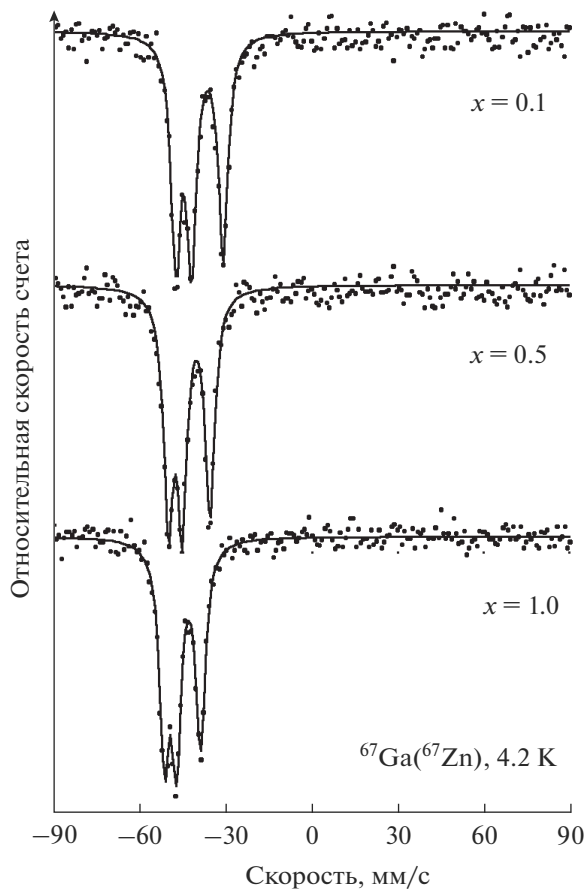


Рис. 4. Мессбауэровские спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4:^{67}\text{Ga}$ для $x = 0.1, 0.5$ и 1.0 при 4.2 K .

$$\alpha_{\text{Zn}} \sum_{k=1}^{k=4} e_k G_{zzk1} = C_1. \quad (5)$$

Уравнение для рассчитанной главной компоненты тензора ГЭП и экспериментальной постоянной квадрупольного взаимодействия зонда ^{67}Zn в узлах меди

$$\alpha_{\text{Zn}} \sum_{k=1}^{k=4} e_k G_{zzk2} = C_2. \quad (6)$$

Уравнение для рассчитанной главной компоненты тензора ГЭП и экспериментальной постоянной квадрупольного взаимодействия зонда ^{17}O в узлах апикального кислорода $\text{O}(1)$

$$\alpha_{\text{O}} \sum_{k=1}^{k=4} e_k G_{zzk3} = C_3, \quad (7)$$

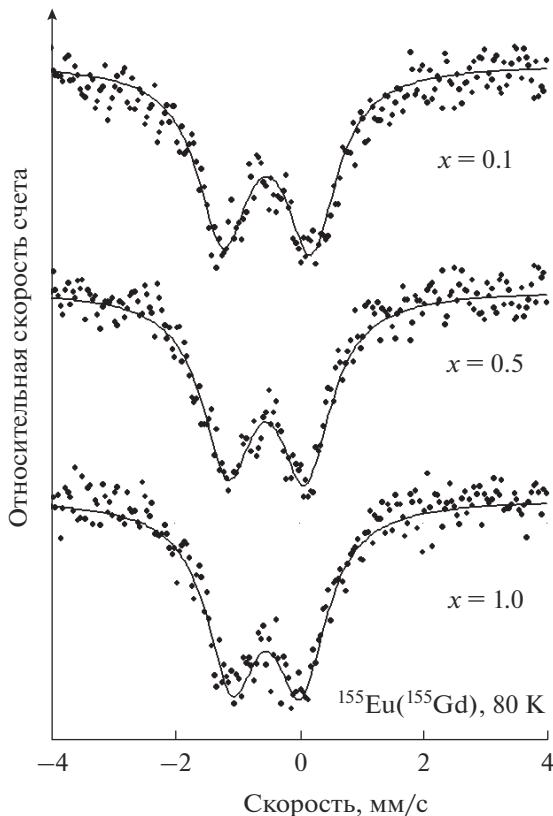


Рис. 5. Мессбауэровские спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4:^{155}\text{Eu}$ для $x = 0.1, 0.5$ и 1.0 при 80 K .

где величины α_{O} и α_{Zn} были определены в [4] путем сравнения экспериментального значения постоянной квадрупольного взаимодействия в узлах O(1), Y и Cu решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (данные ЯМР и ЭМС) а также расчетных значений V_{zz} для этих узлов.

Для формирования последнего уравнения мы использовали данные ЯМР на изотопе ^{17}O для состава $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [5] (см. табл. 1). Для решетки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ тензоры кристаллического ГЭП аксиально симметричны для узлов как апикального O(1), так и планарного O(2) кислорода. Согласно данным ЯМР на изотопе ^{17}O , параметр асимметрии тензора ГЭП для узлов планарного кислорода отличен от нуля (табл. 1), что свидетельствует о валентном вкладе в суммарный ГЭП для этих узлов. Иными словами, уравнение (7) должно быть записано для центров апикального кислорода O(1).

Эффективные заряды, полученные с использованием данных таблицы и величин $\alpha_{\text{Zn}} = 20.1\text{ MHz \AA}^3/e$ и $\alpha_{\text{O}} = 14.9\text{ MHz \AA}^3/e$ [4], отвечают пониженному заряду атомов O(2), что может быть интерпретировано как существование дырки в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями планарного кислорода. Отклонения зарядов всех атомов (кроме атомов планарного кислорода) от стандартных степеней окисления относительно малы, и, варьируя значения экспериментальных величин в пределах их погрешностей, можно получить заряды, отвечающие стандартным степеням окисления:

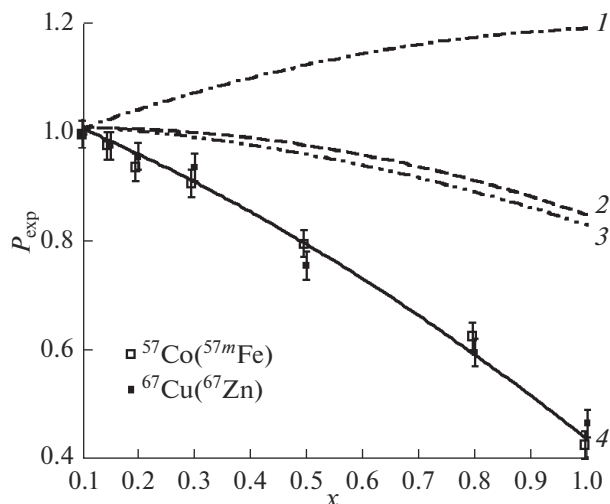


Рис. 6. Зависимости $P(x)$ (кривые) и $P_{\text{exp}}(x)$ для узлов меди $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Дырка находится в подрешетке меди (1); дырка находится в подрешетке апикального кислорода (2); дырка распределена между подрешетками апикального и планарного кислорода (3); дырка находится в подрешетке планарного кислорода (4).

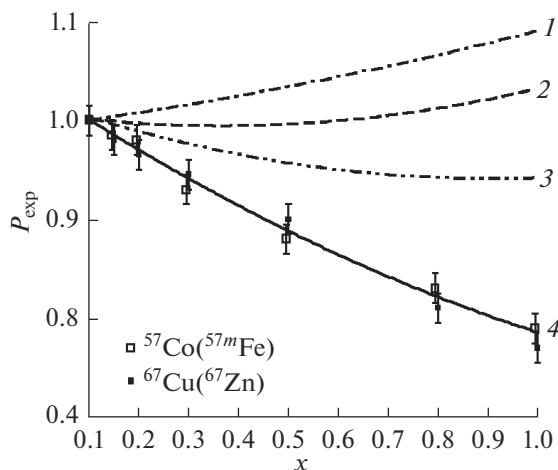
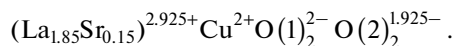


Рис. 7. Зависимости $P(x)$ (кривые) и $P_{\text{exp}}(x)$ (светлые и залитые квадраты) для узлов лантана $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: дырка находится в подрешетке меди (1); дырка находится в подрешетке апикального кислорода (2); дырка распределена между подрешетками апикального и планарного кислорода (3); дырка находится в подрешетке планарного кислорода (4).



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 в результате сравнения расчетных зависимостей $P(x) = [V_{zz}]_x/[V_{zz}]_{x=0.1}$ и экспериментальных зави-

симостей $P_{\text{exp}}(x) = [eQU_{zz}]_x/[eQU_{zz}]_{x=0}$ в катионных узлах. Экспериментальные зависимости были получены с использованием ЭМС на изотопах ^{57}Co (^{57m}Fe), ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{67}Ga (^{67}Zn) и ^{155}Eu (^{155}Gd). К данным, соответствующим $x \geq 0.4$, следует относиться с некоторой осторожностью, т.е. эти составы были двухфазными. В измеренных мессбауэровских спектрах дополнительных линий не было обнаружено. Зависимости $P(x)$ и $P_{\text{exp}}(x)$ для узлов меди и лантана приведены на рис. 6 и 7. Расчет $P(x)$ проведен для четырех моделей.

Зависимости $P(x)$ для всех узлов аппроксимированы квадратичными полиномами, в то время как в работе [3] в области составов $0 \leq x \leq 0.3$ было достаточно линейной аппроксимации.

Как видно из рис. 6 и 7, уменьшение величины eQU_{zz} в узлах меди и лантана с ростом x для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$, $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ и $^{155}\text{Gd}^{3+}$ может быть количественно объяснено, если дырка локализуется преимущественно в позициях атомов планарного кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Параметры ядерного квадрупольного взаимодействия в катионных узлах решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ определены с использованием эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{57}Co (^{57m}Fe), ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{67}Ga (^{67}Zn) и ^{155}Eu (^{155}Gd) (постоянная квадрупольного взаимодействия C и параметр асимметрии η_{exp}) и рассчитаны в рамках модели точечных зарядов (главная компонента тензора градиента электрического поля V_{zz} и параметр асимметрии η_{lat}). Методом сравнения рассчитанных и экспериментальной зависимостей C и V_{zz} от x показано, что эффективные заряды всех атомов решеток $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ соответствуют стандартным степеням их окисления за исключением атомов планарного кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди. Пониженный заряд этих атомов объясняется локализации на них дырок, возникающих при замещении ионов La^{3+} на ионы Sr^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мицен К.В., Иваненко О.М. Фазовые диаграммы купратов и пниктидов как ключ к пониманию механизма высокотемпературной сверхпроводимости // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. С. 431–441.
2. Seregin N., Marchenko A., Seregin P. *Emission Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors*. Verlag: LAP Lambert. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. 2015. 325 p.
3. Марченко А.В., Николаева А.В., Доронин В.А., Серегин Н.П. Пространственная локализация точечных дефектов в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ // Физ. и хим. стекла. 2014. Т. 40. С. 827–836.
4. Марченко А.В., Насрединов Ф.С., Киселев В.С., Серегин Н.П. Анализ параметров мессбауэровских спектров и спектров ядерного квадрупольного резонанса сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. (В печати).
5. Ishida K., Kitaoka Y., Zheng G. ^{17}O and ^{63}Cu NMR Investigations of high- T_c superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ with $T_c = 38$ K // Phys. Soc. Jap. 1991. V. 60. P. 1516–1524.
6. Yvon K., Francois M. Crystal structure of high- T_c oxides // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 415–456.
7. 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. V. 236. P. 1373–1380.