

Эффективные заряды атомов и процессы переноса заряда в решетках сверхпроводников

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин

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

(Поступила в Редакцию 21 января 1997 г.
В окончательной редакции 12 мая 1997 г.)

Определены эффективные заряды атомов для решеток соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R — иттрий или редкоземельный металл), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Показано, что в $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ дырки делокализованы преимущественно в подрешетке цепочечного кислорода. Предложены две модели распределения зарядов в решетках соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, которые предполагают наличие дырок на кислородных узлах в плоскости $\text{Cu}(2)\text{-O}$, но отличаются заполненностью $3d$ -оболочки меди в узлах $\text{Cu}(1)$. Не исключается, что заряды атомов Tl , Bi и $\text{Cu}(1)$ в двух последних решетках могут быть управляемыми. Продемонстрировано качественное согласие полученных результатов с результатами холловских измерений концентрации дырок и ее температурной зависимости в исследованных соединениях.

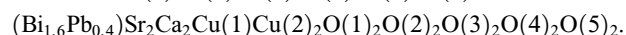
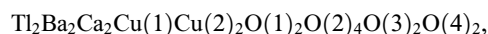
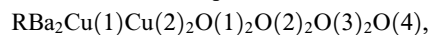
Информация о величинах зарядов атомов в кристаллических решетках высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) важна как для теоретического описания сверхпроводящего состояния в них, так и для начальной интерпретации многих экспериментальных данных. Одним из наиболее эффективных методов их определения является сравнение расчетных и экспериментально определенных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП). Полученные результаты наиболее убедительны, а их интерпретация наглядна, если в эксперименте используются "кристаллические" зонды, т.е. зонды, для которых ГЭП создается только ионами кристаллической решетки, поскольку в этом случае расчет тензора ГЭП может быть проведен в рамках апробированной модели точечных зарядов. В частности, для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBaCuO) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) ^{67}Cu (^{67}Zn) с помощью кристаллического зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ нами были измерены параметры тензора кристаллического ГЭП в узлах меди, рассчитаны эти параметры в приближении точечных зарядов и на основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров определены эффективные заряды атомов [1]. Однако в [1] остались открытыми вопросы, касающиеся однозначности выбора модели распределения зарядов по узлам решетки и возможности согласования полученных распределений зарядов с результатами исследований явлений переноса заряда в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Кроме того, реализованная в [1] методика не является универсальной, поскольку для большинства ВТСП число доступных экспериментальных параметров, получаемых из ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn), значительно уступает числу определяемых зарядов. В этом случае необходимо привлекать данные по параметрам ГЭП, полученным методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Однако здесь возникает проблема противоречивости данных ЯМР и ЯКР: типичными примерами являются результаты исследо-

ваний соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (TlBaCaCuO) [2,3] и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BiSrCaCuO) [3–7] методами ЯМР и ЯКР ^{63}Cu .

Очевидно, что для решения всех перечисленных проблем необходимо установить корреляции между данными по параметрам ГЭП, полученным различными экспериментальными методами. В настоящей работе на основе таких корреляций предлагаются модели пространственного распределения дырок в решетках $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R\text{BaCuO}$) (R — иттрий или редкоземельный металл (РЗМ)), TlBaCaCuO и BiSrCaCuO , описывающие зарядовые (валентные) состояния атомов и механизмы переноса носителей заряда в этих структурах, а также объясняющие противоречивость данных ЯМР и ЯКР для соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO . Общей особенностью всех указанных соединений является существование в их структуре двух состояний атомов меди, и полученные результаты указывают на различную роль этих состояний.

1. Расчет параметров тензора кристаллического ГЭП

Для расчета тензора кристаллического ГЭП решетки исследованных ВТСП представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток:



Для соединений $R\text{BaCuO}$ атомы $\text{O}(1)$ являются мостиковыми, атомы $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ — плоскостными, $\text{O}(4)$ — цепочечными, для соединения TlBaCaCuO атомы $\text{O}(2)$ находятся в одной плоскости с атомами $\text{Cu}(2)$, для соединения BiSrCaCuO атомы $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ находятся в одной плоскости с атомами $\text{Cu}(2)$. При расчетах использовались структурные данные [8–10].

2. Эффективные заряды атомов решеток RBaCuO

В общем случае измеренная величина постоянной квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}/h$ представляет собой сумму двух членов

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

где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП, γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда, eQ — квадрупольный момент ядра-зонда.

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

$$C(\text{Zn}) \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}/h, \quad (2)$$

и для определения эффективных зарядов атомов могут быть использованы уравнение электронейтральности, уравнения для параметров асимметрии тензоров ГЭП η и уравнения для отношения главных компонент тензоров ГЭП двух неэквивалентных узлов, занятых атомами одной химической природы. Все эти уравнения однородные, и поэтому составленная из них система может определить заряды атомов лишь в единицах заряда одного из них. В качестве такого заряда удобно выбрать заряд ионов R, который следует ожидать близким к $+3e$. Это подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии [11].

Физический смысл эффективных зарядов e_k^* , полученных в качестве решения системы уравнений, достаточно очевиден: это те заряды, которые требуются для описания электрического поля ионов с помощью кулоновского потенциала. Однако заряды e_k^* не следует рассматривать как точные значения электрических зарядов ионов в узлах кристаллической решетки: во-первых, масштаб заряда устанавливается достаточно произвольно через заряд редкоземельных ионов; во-вторых, уравнения основаны на предположении об отсутствии валентного ГЭП на ядрах-зондах. Эффективные заряды дают представление о валентных состояниях ионов в узлах решетки и о существенных отклонениях от стандартных валентных состояний.

Система уравнений для определения e_k^* в решетках RBaCuO (где k составляет от 1 до 8 и соответствует подрешеткам R, Ba, Cu(1), Cu(2), O(1), O(2), O(3) и O(4)) должна включать экспериментальные данные, относящиеся только к зондам, для которых выполняется условие (2). Такими кристаллическими зондами для соединений RBaCuO являются $^{111}\text{Cd}^{2+}$ в узлах иттрия решетки YBaCuO (возмущенные угловые корреляции (ВУК) ^{111}In (^{111}Cd) [12]), $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в узлах гадолиния решетки GdBa₂Cu₃O₇ (мессбауэровская спектроскопия ^{155}Gd [11]), $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в узлах РЗМ решеток RBaCuO (ЭМС ^{155}Eu (^{155}Gd) [13]), $^{133}\text{Cs}^+$ в узлах бария решетки YBaCuO (ЭМС [1] и ВУК [14] ^{133}Ba (^{133}Cs)), $^{137}\text{Ba}^{2+}$ в узлах бария решетки YBaCuO (ЯКР и ЯМР ^{137}Ba [15]), $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди решеток RBaCuO (ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) [16]), $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах РЗМ решеток RBaCuO (ЭМС ^{67}Ga (^{67}Zn) [17]). Возможно также использовать в предлагаемой системе уравнений данные ЯМР ^{17}O для YBaCuO [18]: как показано в [1], условие (2) выполняется и для некоторых кристаллографических позиций кислорода в YBaCuO.

Решения были получены нами для всех возможных наборов предложенной системы уравнений, использующих экспериментальные параметры, обсужденные выше. Особо следует остановиться на ориентации осей тензора кристаллического ГЭП

для узлов Cu(1). Для них с помощью ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) [1] установлено, что $Y_{zz} > 0$ и $\eta_3 \approx 1$. Первое из этих соотношений требует, чтобы \mathbf{z} ось тензора кристаллического ГЭП совпадала с кристаллографической осью \mathbf{a} ($\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$), а второе, — чтобы отношение e_8^*/e_5^* было близко либо к 0.5 (область решений A, где $\mathbf{x} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$), либо к 2 (область решений B, где $\mathbf{x} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{y} \parallel \mathbf{b}$).

При анализе полученных решений мы отбрасывали как не имеющие физического смысла те из них, которые дают отрицательные заряды катионов или положительные ионов кислорода. Оставшиеся решения образуют две группы A и B, соответствующие упомянутым выше областям A и B для разрешенных значений e_8^*/e_5^* . Внутри этих групп решения достаточно близки друг к другу и слабо зависят от того, данные для каких из кристаллических зондов использовались при составлении системы уравнений. Типичные решения приведены в таблице.

Решения, относящиеся к области B, приводят к ряду результатов, противоречащих экспериментальным данным: для узлов Ba в YBaCuO расчет дает $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$, в то время как, согласно [15], $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$; для узлов Gd в GdBa₂Cu₃O₇ расчет дает $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$, а согласно данным [11], $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$; квадрупольное расщепление для зондов $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в узлах РЗМ, по данным ЭМС ^{67}Ga (^{67}Zn) [17] и ^{155}Eu (^{155}Gd) [13], возрастает в ряду RBaCuO с увеличением радиуса ионов РЗМ, в то время как расчет для моделей типа B предсказывает его уменьшение; для узлов R параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП имеет различные зависимости от радиуса ионов РЗМ для моделей A и B, а экспериментальные значения η (данные ЭМС ^{67}Ga (^{67}Zn) [17]) согласуются со значениями, рассчитанными по модели A.

Упомянутые выше экспериментальные данные находятся при этом в хорошем согласии с расчетами, сделанными для решений A. Эти решения соответствуют стандартным степеням окисления ионов во всех узлах, кроме цепочечного кислорода O(4), пониженный заряд которого может рассматриваться как проявление дырки в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями O(4).

Достоинством модели точечных зарядов является наглядность получаемых результатов. Так, решения типа A для RBaCuO (см. таблицу) обнаруживают две важные особенности. Первая — не заложенное в уравнения соотношение

Эффективные заряды атомов e_k^* (в единицах заряда электрона), полученные путем решения системы уравнений для YBa₂Cu₃O₇, и величины de_k^*/dT (в единицах $10^{-6}e/K$) для модели A

Модель	e_2^*	e_3^*	e_4^*	e_5^*	e_6^*	e_7^*	e_8^*
A	2.06	1.88	1.91	-1.99	-1.91	-1.87	-1.27
B	3.59	1.36	1.49	-1.55	-2.11	-1.99	-3.18

Модель	de_3^*/dT	de_4^*/dT	de_5^*/dT	de_6^*/dT	de_7^*/dT	de_8^*/dT
A	53	311	-138	-83	-89	-53

Примечание. Системы уравнений составлены с экспериментальными данными ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) в узлах Cu(1) и Cu(2) и ЯМР ^{17}O в узлах O(1) и O(2) (модель A), O(3) и O(4) (модель B). Использованы значения экспериментальных параметров, приведенные в [1,18].

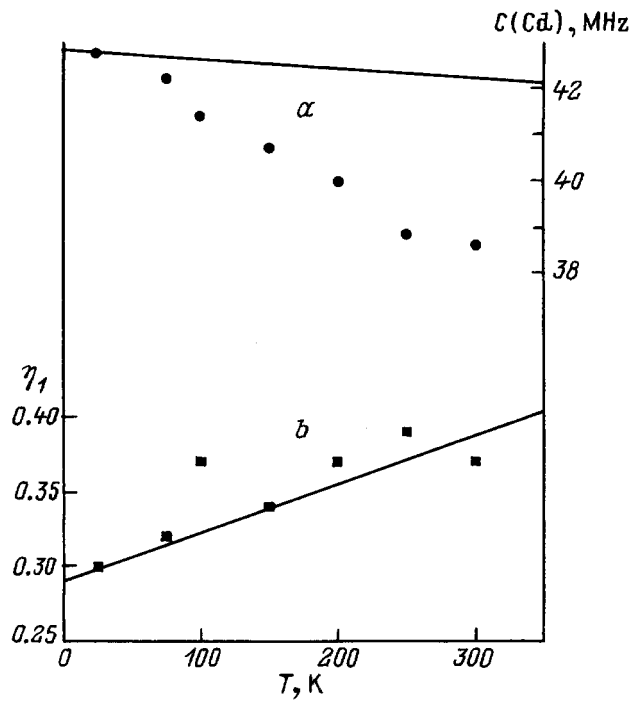


Рис. 1. Экспериментальные (данные ВУК ^{111}Cd [12]) (точки) и расчетные (сплошные линии) температурные зависимости постоянной квадрупольного взаимодействия $|C(\text{Cd})|$ (a) и параметра асимметрии η_1 (b) для зонда $^{111}\text{Cd}^{2+}$ в узлах иттрия решетки YBaCuO . Расчет проводился для модели А.

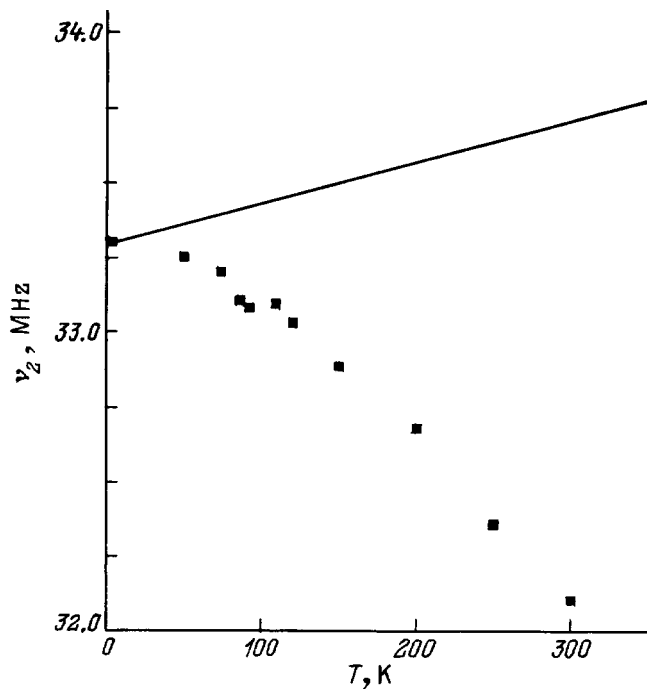


Рис. 2. Экспериментальные (данные ЯМР ^{137}Ba [15]) (точки) и расчетные (сплошные линии) температурные зависимости частоты ЯКР ν_2 зонда $^{137}\text{Ba}^{2+}$ в узлах бария решетки YBaCuO . Расчет проводился для модели А.

$e_1^* : e_2^* = 3 : 2$, что равно отношению единственно возможных валентностей РЗМ и бария. Другая особенность состоит в том, что заряды атомов $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ соответствуют традиционной валентности меди $+2$, что также не закладывалось в уравнения. По-видимому, можно считать установленным, что вся известная к настоящему времени совокупность данных по мессбауэровской спектроскопии, ЯКР, ЯМР и ВУК хорошо описывается моделями типа А для распределения зарядов в решетках RBaCuO .

В литературе имеются данные по температурной зависимости параметров тензора ГЭП в катионных узлах решетки YBaCuO : по температурным зависимостям постоянной квадрупольного взаимодействия $C(\text{Cd})$ и параметра асимметрии η_1 , измеренным в узлах Y методом возмущенных угловых корреляций на зонде $^{111}\text{Cd}^{2+}$ [12]; по температурной зависимости частоты ЯКР ν_2 , измеренной на зонде $^{137}\text{Ba}^{2+}$ в узлах Ba [15]; по температурной зависимости частот ЯКР, измеренной на зонде $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ (ν_3) и $\text{Cu}(2)$ (ν_4) [19].

Используя модели распределения зарядов по узлам решетки, коэффициенты Штернхеймера зондов [20] и температурные зависимости постоянных решетки YBaCuO [21], мы провели количественное сопоставление экспериментальных и расчетных температурных зависимостей параметров тензоров ГЭП. Как видно из рис. 1–3, удовлетворительное согласие имеет место только для частоты ЯКР для зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ и для параметра асимметрии для зонда $^{111}\text{Cd}^{2+}$. В остальных случаях такое согласие отсутствует. Очевидной причиной расхождения являются неучтенные температурные зависимости эффективных зарядов атомов de_k^*/dT . Последние были определены с использованием уравнения электронейтральности, уравнения для температурной зависимости параметра асимметрии в узлах Y, уравнения для температурной зависимости постоян-

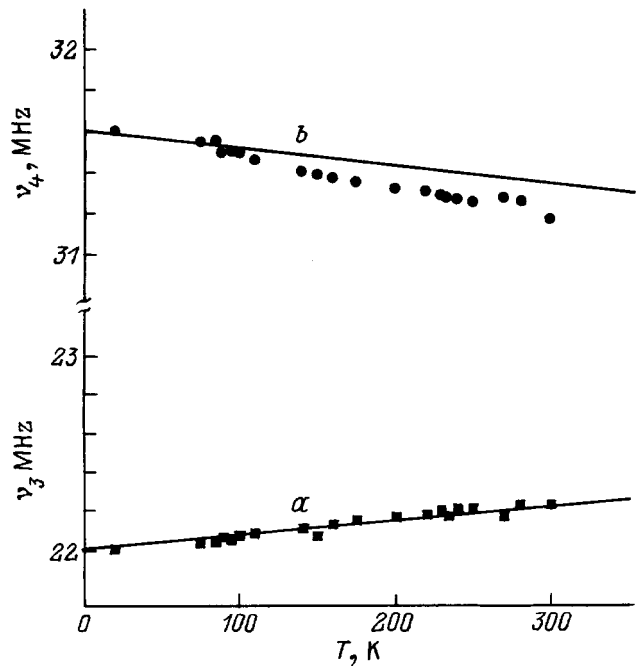


Рис. 3. Экспериментальные (данные ЯМР ^{63}Cu [19]) (точки) и расчетные (сплошные линии) температурные зависимости частоты ЯКР зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ (a) и $\text{Cu}(2)$ (b) решетки YBaCuO . Расчет проводился для модели А.

ной квадрупольного взаимодействия зонда $^{111}\text{Cd}^{2+}$ в узлах Y , уравнения для температурной зависимости частоты ЯКР зонда $^{137}\text{Ba}^{2+}$, уравнения для температурной зависимости частоты ЯКР зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$, уравнения для температурной зависимости частоты ЯКР зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(2)$.

Поскольку из полученных шести уравнений невозможно определить восемь температурных коэффициентов de_k^*/dT , мы уменьшили число неизвестных, предположив, что заряды атомов Y и Ba не зависят от температуры (поскольку состояния, образованные валентными электронами этих атомов, лежат вдали от уровня Ферми). В таблице приведены решения предложенной системы уравнений, полученные с использованием модели A . Видно, что с повышением температуры концентрация дырок в кислородных подрешетках возрастает.

3. Эффективные заряды атомов решеток TlBaCaCuO и BiSrCaCuO

Для соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO число доступных экспериментальных параметров значительно уступает числу определяемых зарядов. Объясняется это в первую очередь высокой степенью дефектности даже материалов с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние, что приводит к невозможности экспериментальных результатов, полученных для номинально тождественных соединений разными группами исследователей.

Именно поэтому для указанных соединений мы воспользовались корреляционным соотношением между $C(\text{Zn})$ и $C(\text{Cu})$ (рис. 4, a): для двухвалентных соединений меди экспериментальные данные укладываются на прямую

$$C(\text{Cu}) = 197 - 11.3C(\text{Zn}) \quad (3)$$

(где $C(\text{Cu})$ и $C(\text{Zn})$ даны в МГц), а основная причина отклонения от прямой (3) — отличие валентности меди от $+2$ [22]. Дополнительную информацию можно получить из диаграммы $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ (рис. 4, b, c), которая описывается выражением

$$C(\text{Cu}) = 179 - 191.4V_{zz} \quad (4)$$

(где $C(\text{Cu})$ дана в МГц, а V_{zz} в $e/\text{Å}^3$), причем для диаграммы $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ существует еще одна причина отклонения от прямой (4) — неправильный расчет тензора ГЭП из-за несовершенства выбора зарядов ионов [22]. Поэтому положение точек на диаграммах $C(\text{Cu}) - C(\text{Zn})$ и $C(\text{Cu}) - V_{zz}$, отвечающих одинаковой позиции меди, можно использовать для отбора возможных вариантов распределения зарядов в решетках.

Данные ЯКР ^{63}Cu для соединений TlBaCaCuO [2] и BiSrCaCuO [4] вместе с нашими данными ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) приведены на диаграмме $C(\text{Cu}) - C(\text{Zn})$ (рис. 4, a). Поскольку метод ЯКР не позволяет определять знак $C(\text{Cu})$, мы определили знаки $C(\text{Cu})$ по соотношению (3). Видно, что все точки удовлетворительно соответствуют соотношению (3), т.е. медь в соединениях TlBaCaCuO и BiSrCaCuO двухвалентна.

Не наблюдается согласия данных [2,4] с линейной зависимостью (4) на диаграмме $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ (рис. 4, c), если расчет V_{zz} проводился для моделей A (эта модель предполагала стандартные степени окисления всех атомов: Tl^{3+} , Bi^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , O^{2-}). Отклонения от линейной зависимости (4) следует объяснить несовершенством выбора модели для расчета V_{zz} . Для согласования данных с зависимостью (4) необходимо локализовать дырки на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами $\text{Cu}(2)$.

Для соединения TlBaCaCuO дырки могут появиться за счет стабилизации части атомов таллия в одновалентном состоянии. В пользу такого предположения свидетельствуют, в частности, данные ЯМР ^{205}Tl [23]. Из рис. 4, c видно, что для модели B , учитывающей появление дырок на атомах кислорода, наблюдается удовлетворительное согласие с линейной зависимостью (4) (в модели B предполагалось, что 12.5% атомов таллия находятся в одновалентном состоянии).

Для соединения BiSrCaCuO дырки могут появиться за счет ионов свинца Pb^{2+} , понижающих средний заряд подрешетки Bi . Если считать, что все атомы свинца двухвалентны, то на один узел кислорода в плоскости $\text{Cu}(2)-\text{O}$ приходится 0.1 дырки. Однако такой концентрации дырок недостаточно для перемещения точки $\text{Cu}(2)$ на прямую (4). Последнее достигается для модели B , которая отвечает 0.2 дырки на узел кислорода в плоскости $\text{Cu}(2)-\text{O}$. Эта модель требует дополнительных источников дырок в решетке BiSrCaCuO . Такими источниками могут быть, в частности, структурные дефекты, высокая концентрация которых характерна для этого соединения. Поскольку природа этих дефектов неизвестна, при расчетах тензора ГЭП в модели B предполагалось, что наряду с атомами свинца еще и 20% атомов висмута двухвалентны.

Имеются и другие данные ЯКР ^{63}Cu для соединений TlBaCaCuO [3] и BaSrCaCuO [3,5–7], существенно отличающиеся от данных [2] и [4]. Как видно из рис. 4, a , данные [3,5–7] оставляют точку $\text{Cu}(2)$ на прямой (3) (т.е. нет сомнений в двухвалентности $\text{Cu}(2)$ в TlBaCaCuO и BiSrCaCuO), но приводят к отклонению точки $\text{Cu}(1)$ вниз от прямой (3) для обоих соединений. Такое отклонение следует интерпретировать как пониженное значение валентности вклада в $C(\text{Cu})$, и его можно связать с частичным заполнением дырки $3d$ -оболочки $\text{Cu}(1)$. Если исходить из того, что валентный вклад пропорционален числу $3d$ -дырок и равен 197 МГц для иона с одной

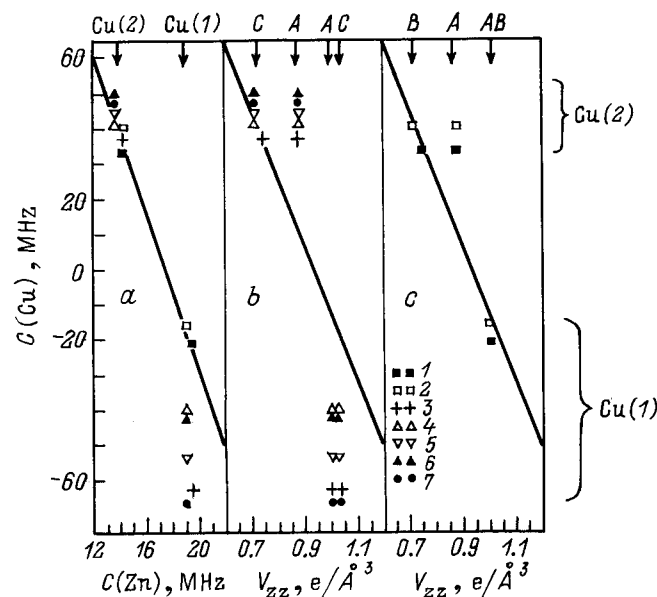


Рис. 4. Диаграммы $C(\text{Cu}) - C(\text{Zn})$ (a) и $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ (b, c) для соединений двухвалентной меди (сплошные прямые). Точками представлены данные: 1 — TlBaCaCuO [2], 2 — BiSrCaCuO [4], 3 — TlBaCaCuO [3], 4–7 — BiSrCaCuO [3], [7], [5] и [6] соответственно. Индексы A, B , и C обозначают модели расчета V_{zz} . Ссылки относятся к данным ЯКР ^{63}Cu .

3d-дыркой [22], то имеющееся отклонение от прямой (3) соответствует заряду атомов Cu(1) + 1.8e в решетке TBaCaCuO и от +1.85e до +1.7e в решетке BiSrCaCuO. Таким образом, авторы [3,5–7] использовали образцы TBaCaCuO и BiSrCaCuO с частично восстановленной медью в положениях Cu(1).

Из рис. 4, b видно, что использование моделей A и данных [3,5–7] приводит к отклонению от прямой (4) как точки Cu(1), так и точки Cu(2) для обоих соединений. Отклонение точки Cu(1) объясняется уже обсуждавшимся выше отличием валентности меди в этих узлах от +2. Отклонение точки Cu(2) следует по-прежнему связывать с неправильно рассчитанным кристаллическим ГЭП из-за неправильного выбора модели распределения зарядов в решетке, т.е. следует локализовать дырки на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2). Однако при использовании экспериментальных данных [3,5–7] возникает дополнительный источник дырок на узлах кислорода: за счет понижения заряда Cu(1). В частности, если принять, что заряд Cu(1) в TBaCaCuO равен +1.8e и появляющиеся в результате этого дырки локализованы в подрешетке O(2), то точка Cu(2) попадает на прямую (4) (модель C на рис. 4, b). Аналогично, если принять, что заряд Cu(1) в BiSrCaCuO равен +1.75e, все атомы свинца двухвалентны и появляющиеся в результате этого дырки локализованы в подрешетках O(2) и O(3), то точка Cu(2) попадает на прямую (4) (модель C на рис. 4, b).

4. Сопоставление с процессами переноса

Для всех исследованных соединений на кислородные подрешетки приходится дефицит отрицательного заряда. В решетках RBaCuO этот дефицит (дырка) находится преимущественно на цепочечном кислороде (~60%) (см. таблицу) и частично (~30%) на плоскостных атомах кислорода. В решетках TBaCaCuO и BiSrCaCuO дырки находятся на кислородных узлах, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2). Эти дырки следует рассматривать не как локализованные на отдельных кислородных узлах, а как дырки в зонах делокализованных состояний, происходящих от электронных состояний соответствующих подрешеток. В противном случае атомы-зонды в различных узлах одной и той же катионной подрешетки имели бы в своем ближайшем окружении ионы кислорода с различными зарядами, что приводило бы к расщеплению ЯКР и мессбауэровских спектров на несколько составляющих.

Естественно сопоставить дефицит электронов на узлах O(2) и O(3) с дырками в плоскости CuO₂, которые обеспечивают электропроводность соединений RBaCuO по крайней мере в нормальном состоянии. Концентрация последних определена из эффекта Холла и для YBaCuO при 100 К составляет ~ 0.35 дырки на элементарную ячейку, что хорошо согласуется с полученной нами оценкой. Дырки на цепочечном кислороде, хотя и имеют большую концентрацию, вносят, по-видимому, малый вклад в электропроводность из-за их существенно меньшей подвижности. Иначе наблюдалась бы анизотропия проводимости в плоскости ab. Отметим, что, согласно полученным результатам, с повышением температуры концентрация дырок в кислородных подрешетках YBaCuO возрастает. Это находится в качественном согласии с результатами измерений температурной зависимости холловской концентрации носителей.

Оценки, сделанные для соединений TBaCaCuO и BiSrCaCuO, указывают на наличие 0.15–0.2 дырки на

кислородных узлах в плоскости Cu(2)–O, что качественно согласуется с холловскими данными. Эти же данные указывают на возможное понижение валентности меди из слоев, расположенных между слоями кальция.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 97-02-26216) и Конкурсным центром фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (проект 95-0-7.0-80).

Список литературы

- [1] Ф.С. Насрединов, В.Ф. Мастеров, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ЖЭТФ **99**, 1027 (1991).
- [2] Ю.И. Жданов, А.М. Богданович, К.Н. Михалев, Б.А. Алексакин, В.В. Лаврентьев, С.В. Верховский, А.И. Акимов, А.П. Чернякова. СФХТ **6**, 750 (1993).
- [3] T. Oashi, K. Kumagai, H. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono. Physica **C161**, 367 (1989).
- [4] B.W. Statt, L.M. Song. Physica **C183**, 372 (1991).
- [5] H. Lutgemeier. Hyperfine Interact. **61**, 1051 (1990).
- [6] K. Fujiwara, Y. Kitaoka, K. Asayama, H. Sasakura, S. Minamigawa, K. Nakahigashi, S. Nakanishi, M. Kogachi, N. Fukuoka, A. Yanase. J. Phys. Soc. Jap. **58**, 380 (1989).
- [7] H. Riesemeier, G. Stadermann, H. Kamphausen, K. Luders, C. Politis, V. Muller. J. Less-Comm. Met. **164/165**, 1106 (1990).
- [8] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.M. Vogel. Phys. Rev. **B36**, 226 (1987); Y. LePage, T. Siegrist, S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, S.M. Zahurak, J.V. Waszczak, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon, G.W. Hull, L.H. Greene. Phys. Rev. **B36**, 3617 (1987).
- [9] K. Yvon, M. Francois. Z. Phys. **B76**, 413 (1989).
- [10] W. Carrilo-Cabrero, W. Gopel. Physica **C191**, 373 (1989).
- [11] G. Wortmann, A. Kolodziejczyk, M. Bergold, G. Stadermann, C.T. Simmons, G. Kaindl. Hyperfine Interact. **50**, 555 (1989).
- [12] H. Plank, F. Meyer, W. Witthuhn. Phys. Lett. **A133**, 451 (1988).
- [13] П.П. Серегин, В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Ч.С. Саидов, Е.А. Томильцев. ФТТ **35**, 8, 2179 (1993).
- [14] W. Troger, P. Vulliet, J.P. Senateur, F. Weiss, T. Butz, A. Lorf. Hyperfine Interact. **61**, 1151 (1990).
- [15] А.В. Егоров, Г. Краббес, Г. Лютгемейер, А.Ю. Якубовский. СФХТ **5**, 1231 (1992).
- [16] V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, N.P. Seregin, P.P. Seregin, M.A. Sagatov. J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 2345 (1995).
- [17] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТТ **38**, 7, 1986 (1996).
- [18] M. Takigawa, P.C. Hammel. R.H. Heffner. Z. Fisk, K.C. Ott, J.D. Thompson. Phys. Rev. Lett. **63**, 1865 (1989).
- [19] D. Brinkmann. Naturforsch. **A45**, 393.
- [20] П.П. Серегин, В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, Ч.С. Саидов, К.Х. Бабамуратов. ФТТ **36**, 3, 769 (1994).
- [21] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J.J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio, P. Fischer. Solid State Commun. **66**, 1117 (1988).
- [22] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, С.М. Иркаев. ФТТ **37**, 11, 3400 (1995).
- [23] Ю.И. Жданов, К.Н. Михалев, Б.А. Алексакин, С.В. Верховский, К.А. Окулова, В.И. Воронин, Л.Д. Шустов, А.Ю. Якубовский, А.И. Акимов. СФХТ **3**, 194 (1990).