

Глава 4.

Кристаллическое поле на редкоземельных ионах  
в высокотемпературных сверхпроводниках.

После открытия в 1986 г. высокотемперат. сверхпроводимости в системах  $\text{La}-(\text{Ba}, \text{Sr})-\text{Cu}-\text{O}$  и  $(\text{Y}, \text{La})-\text{Ba}$ -проблема сверхпроводимости сложных оксидов является центральной проблемой физики твердого тела. Структура и свойства соединений оказались столь сложными, разнообразными и необычными, что потребовали привлечения практически всех средств теоретического и экспериментального исследования, имеющихся в арсенале современной физики. Особый интерес в определении природы сверхпроводимости представляет изучение влияния примесей замещающих различные позиции в структуре данных соединений. В настоящее время известно, что за редким исключением температура перехода в сверхпроводящее состояние существенно не меняется при замещении ионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  на парамагнитные ионы лантаноидного ряда, в то время как в обычных сверхпроводниках присутствие парамагнитных ионов разрушает сверхпроводимость. Поэтому появляется возможность использования РЗ ионов в качестве своеобразного "датчика" при исследовании как сверхпроводящей, так и несверхпроводящей фазы.

Изучение расщепления вырожденных электронных состояний редкоземельных ионов под действием кристаллического поля дает возможность получения информации о распределении электронной плотности в соединении, изменении пространственной структуры и состава кристалла, в частности, о степени окисления ионов меди, деформации решетки при изменении кислородного индекса  $\delta$ , состоянии кислородной подрешетки, переносе заряда между

медь-кислородными цепями и плоскостями, локализации дырочных носителей заряда [94], что является принципиальным для теории ВТСП. Для получения данной информации необходимо использовать модель, адекватно описывающую взаимодействие РЗ иона с решеткой.

Выполненные в [79] расчеты параметров КП для  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  основаны на модели суперпозиции, в которой учитывается взаимодействие РЗ иона только с ионами из ближайшего окружения. Используемые при этом "внутренние параметры теории" взяты из феноменологического гамильтониана, полученного для редкоземельных гранатов. Очевидно, такой подход не позволяет учесть особенности строения ВТСП. В работе [80] для расчета параметров КП в  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  использовалась модель ионной решетки с дробными значениями зарядов ионов, определенных из анализа кристаллической структуры соединения. Введение ряда феноменологических параметров ковалентности позволило косвенно учесть реальное распределение электронной плотности в кристалле. Однако, большое количество полуфеноменологических параметров осложняет анализ полученных результатов и исследование влияния дефицита кислорода.

Использование развитого в настоящей работе метода позволяет достаточно просто учесть проанализировать различные эффекты, связанные с реальным распределением электронной плотности в кристалле [92,96].

Кроме этого, большой интерес представляет также исследование процессов магнитного упорядочения РЗ ионов в ВТСП. Экспериментально обнаружено существование двумерного антиферромагнитного упорядочения в  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (температура Нееля  $T_N=0.5\text{K}$ ) и  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_N=0.14\text{K}$ ), а также трехмерного антиферромагнитного упорядочения в  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_N=2.22\text{K}$ ) и  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_N=1\text{K}$ ) [81]. Природа различия магнитного упорядочения

вышеупомянутых и иных соединений в настоящее время интенсивно исследуется [95] с применением различных теоретических моделей. Однако, параметры, используемые этими моделями (например, значения  $g$ -тензора) не всегда могут быть определены экспериментально, поскольку сигнал ЭПР или вовсе отсутствует, или чрезвычайно сложен для интерпретации. В то же время значения этих параметров могут быть легко определены, если известно действующее на РЗ ион кристаллическое поле. Традиционно, информация о КП получают с помощью методов оптической спектроскопии. В данных соединениях проведение оптических измерений невозможно, поэтому большое распространение получил метод неупругого рассеяния нейтронов [81-84], позволяющий получать значения штарковских компонент основного мультиплета с хорошей точностью (погрешность составляет примерно  $2-9\text{см}^{-1}$ ). Полученные при обработке эксперимента значения параметров кристаллического поля дают хорошую возможность проверки различных моделей кристаллического поля, которые могут быть использованы как для объяснения влияния различных факторов на наблюдаемое расщепление уровней, так и для априорных расчетов в малоизученных экспериментально системах.

В кристаллической структуре ромбической сверхпроводящей фазы 1:2:3:7 можно выделить две системы из сильносвязанных плоских групп  $\text{CuO}_4$ : цепочки, образованные атомами  $\text{Cu1}$  и  $\text{O1}$ ,  $\text{O3}$  ("апексный" кислород), параллельные оси  $b$  и слои, образованные атомами  $\text{Cu2}$  и  $\text{O4}$ ,  $\text{O5}$ , перпендикулярные к оси  $c$  [86] (см.Рисунок 4.1). Как показано в [93] взаимодействие между слоями и цепочками носит, в основном, ионный характер.

РЗ ионы замещают в решетке 1:2:3:7 ионы иттрия находящиеся между невзаимодействующими медь-кислородными слоями, в центре

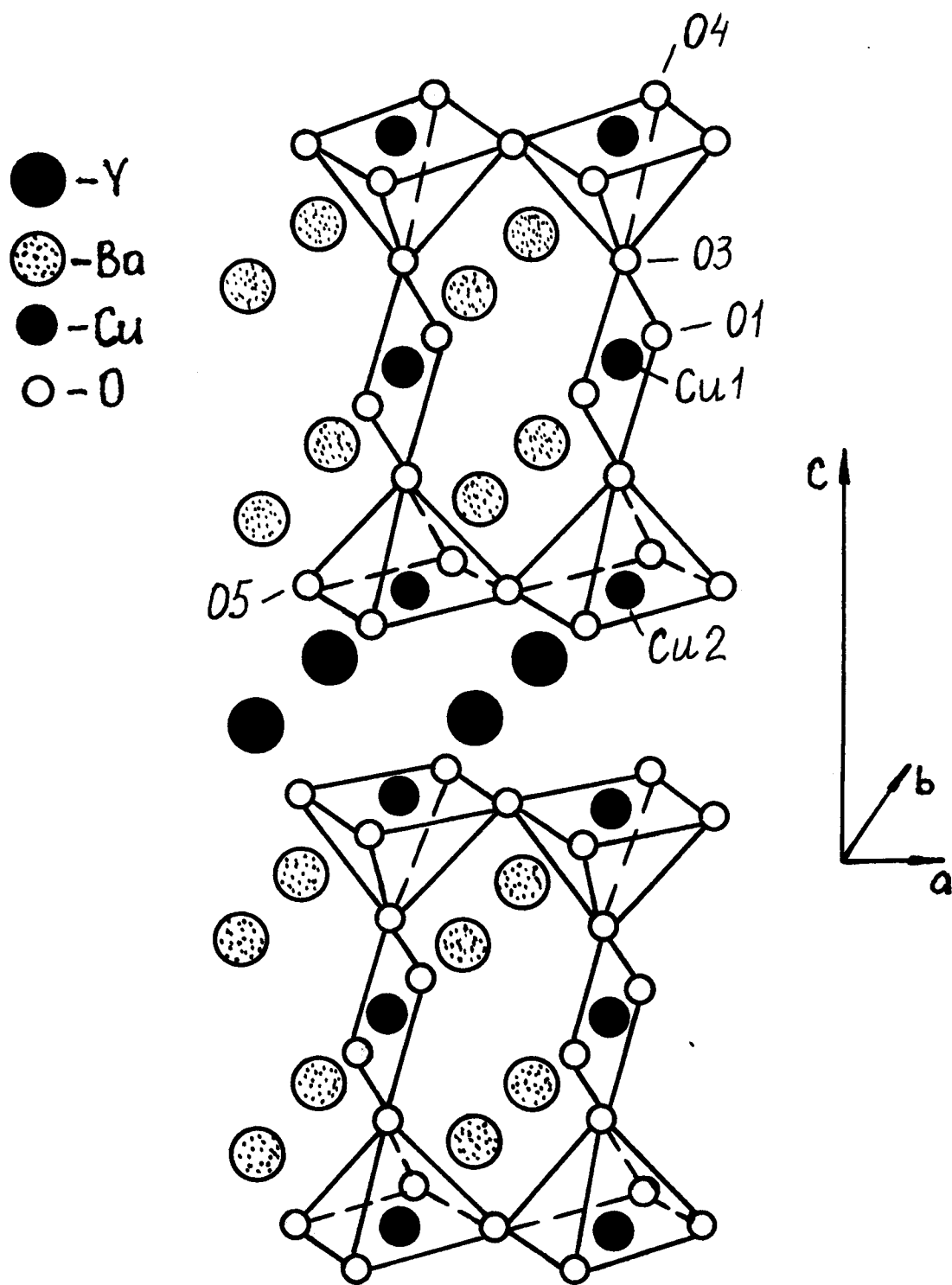


Рис. 4. I.

Структура ромбической фазы  $YBa_2Cu_3O_7$

слегка искаженного куба, образованного атомами O4, O5. Точечная симметрия в иттриевых узлах -  $D_{2h}$ . Гамильтониан РЗ иона:

$$H=H_q+H_s=B_2^0O_2^0+B_2^2O_2^2+B_4^0O_4^0+B_4^2O_4^2+B_4^4O_4^4+B_4^4O_4^4+B_6^0O_6^0+B_6^2O_6^2+B_6^4O_6^4+B_6^6O_6^6,$$

где  $O_p^k$  - операторы Стивенса,  $B_p^k=B_{pq}^k+B_{ps}^k$ . В случае 1:2:3:6 (тетрагональная фаза) компоненты с  $k=2,6$  обращаются в ноль.

Заряды на атомах, входящих в сильносвязанные медь-кислородные системы, вследствие переноса заряда отличаются от ионных. Поэтому при вычислении параметров электростатического взаимодействия  $B_{pq}^k$  необходимо использовать эффективные заряды, определенные в результате квантовомеханических расчетов. Результаты подобных расчетов, выполненных в данной работе будут приведены далее. Суммирование по кристаллической решетке для параметров четвертого и шестого рангов осуществлялось по всем атомам, находящимся в сфере с радиусом  $30\overset{o}{\text{A}}$ ; вычисление условно сходящихся рядов для параметров ранга 2 проводилось по методу Эвальда, дающему возможность получения корректных результатов за счет суммирования по прямой и обратной решеткам.

Константа экранирования Штернхаймера равна [47]:

$$\sigma_2(\text{Er}^{3+})=0.558.$$

Моменты радиальной плотности (в ат.ед.) взяты из [35]:

$$\langle r^2 \rangle = 0.666, \langle r^4 \rangle = 1.126, \langle r^6 \rangle = 3.978.$$

Интегралы перекрытия  $TR-O^{2-}$  аппроксимированы формулой:  $S=S_0e^{-\alpha R}$ , параметры которой взяты из [54] (в ат.ед.):

	$S_{\sigma O}$	$S_{\pi O}$	$S_{sO}$	$\alpha_{\sigma}$	$\alpha_{\pi}$	$\alpha_s$
$\text{Er}^{3+}$ :	0.1711	0.8150	1.013	0.5829	1.0119	2.110

Наибольшую трудность при применении данного метода представляет получение волновых функций сильносвязанных купратных групп. В настоящей работе для этой цели использовался метод молекулярных орбиталей Хартри-Фока. Вычисления производились с использованием программы MONSTERGAUSS-81 [31,77]. Купратные слои моделировались заряженными кластерами  $[\text{Cu}_{20}\text{O}_{45}]^{2-}$  для 1:2:3:7,  $[\text{Cu}_{20}\text{O}_{42}]^{2-}$  для 1:2:3:6; купратные цепочки - кластерами  $[\text{Cu}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$  для 1:2:3:7, и  $[\text{Cu}_{10}\text{O}_{30}]^{3-}$  для 1:2:3:6. Таким образом, формальная валентность меди в слоях равна +2, в цепочках валентность меняется от +3 в 1:2:3:7 до +1 в 1:2:3:6.

Ограничение состава кластеров атомами, входящими в одну элементарную ячейку кристалла, вызвано необходимостью сохранения электронейтральности элементарной ячейки, поскольку при включении в кластер атомов, принадлежащим другим ячейкам, происходит перенос заряда между соседними ячейками. Так, полученные в [88] на основе расчетов кластеров  $[\text{Cu}_2\text{O}_8]^{12-}$  и  $[\text{Cu}_6\text{O}_{21}]^{30-}$  методом  $X_\alpha$ -ДВ заряды атомов дают отличный от нуля заряд элементарной ячейки. Это замечание справедливо в случае кластерных расчетов любых соединений, содержащих бесконечно протяженные сильносвязанные структуры и является следствием сложности разделения электронной плотности электронов, "размазанной" по всему кристаллу.

Значения зарядов атомов, рассчитанных по Малликену, приведены в таблице 4.1. Вследствие отличия симметрии кластера от кристаллической разница в значениях зарядов и волновых функций атомов O1 и O3, а также O4 и O5 несколько завышена. Отрицательный заряд на меди вызван отсутствием стабилизирующего

Таблица 4.1.

Заряды атомов, входящих в купратные слои и цепочки.

$\delta=0$						
атом	Cu1	Cu2	O1	O3	O4	O5
заряд	-1.17	-1.18	-0.57	-0.63	-0.44	-0.37

$\delta=1$				
атом	Cu1	Cu2	O3	O4
заряд	-1.96	-1.11	-0.52	-0.44

кристаллического потенциала в данной методике расчета. Следует отметить, что этот потенциал в свою очередь зависит от зарядов сильносвязанных комплексов. Несмотря на заметную абсолютную ошибку в определении зарядов атомов, вызванную данной методикой расчета, относительное изменение зарядовой плотности в слоях, связанное со структурными изменениями в кристалле при переходе от 1:2:3:7 к 1:2:3:6, может быть описано достаточно точно. Значения зарядов атомов иттрия и бария были приняты равными соответственно +3 и +2. Значения функций амплитуд заселенностей составили для 04:  $n_{\alpha}^2=1.90$ ;  $n_{\beta}^2=1.90$ ;  $n_{\gamma}^2=1.19$ ;  $n_{\alpha\beta}=0.01$ ;  $n_{\alpha\gamma}=n_{\beta\gamma}=0.02$ ; для 05:  $n_{\alpha}^2=1.83$ ;  $n_{\beta}^2=1.76$ ;  $n_{\gamma}^2=1.37$ ;  $n_{\alpha\beta}=n_{\alpha\gamma}=0.11$ ;  $n_{\beta\gamma}=0.15$ .

Как видно, различие между ними мало, изменение их при переходе в тетрагональную фазу слабо меняет параметры кристаллического поля.

Значения параметров кулоновского  $V_{pq}^k$ , обменно-точечного  $V_{rsq}^k$ , обменно-мультипольного  $V_{rsM}^k = V_{rsD}^k + V_{rsQ}^k$  параметров КП, рассчитанных для  $Er^{3+}$  в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при  $\delta=0$  и  $\delta=1$  приведены в таблице 4.2 в сравнении с результатами расчетов [80] и параметрами, полученными при обработке экспериментальных данных по рассеянию нейтронов в  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [81]. Значение параметра теории  $G=18.8$ . Данные по кристаллической структуре для  $\delta=0$  взяты из работы [85], для  $\delta=1$  - из работы [86].

Как видно из таблицы наш набор параметров  $V_{pq}^k$  близок к наборам из [80] и [81]. Уменьшение электростатического вклада в параметры четвертого и шестого рангов по сравнению с [80] объясняется использованными в данной работе значениями зарядов атомов. Наиболее заметно это отличие проявляется в параметре  $V_4^4$ .



Таблица 4.2.  
 Параметры кристаллического поля для  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{см}^{-1}$ .

		R=Er					R=Ho
		$B_{pq}^k$	$B_{psq}^k$	$B_{psM}^k$	$B_p^k$	$B_p^k [80]$	$B_p^k [81]$
$\delta$		0 1	0 1	0 1	0 1	0	0.13
p k							
2 0		144 106	42 39	14 6	200 151	184	167
2 2		28 0	46 0	26 0	100 0	33	72
4 0		-46 -47	-172 -165	2 -1	-216 -213	-242	-220
4 2		16 0	71 0	12 0	99 0	58	14
4 4		-58 -50	771 742	20 16	733 708	1191	1017
6 0		1 1	29 28	1 -1	31 28	35	28
6 2		-1 0	-13 0	7 0	-7 0	-4	-17
6 4		16 18	769 726	10 9	795 752	904	844
6 6		1 0	12 0	1 0	14 0	-2	-12

При уменьшении переноса заряда внутри купратных систем и приближении величин зарядов к ионным значение  $V_{4q}^4$  увеличивается примерно до  $400 \text{ см}^{-1}$ , что дает сходное с [80,81] значение  $V_4^4$ . Приближается к экспериментальному также и значение  $V_6^4$ , остальные параметры меняются слабо. Вклады от первой и второй координационной сферы близки по величине, что безусловно не позволяет использовать при расчете параметров КП модели, учитывающие только ближайшее окружение РЗ иона.

Анализ изменения параметров КП при изменении кислородного индекса от 0 до 1 показывает, что параметры  $V_4^0$ ,  $V_4^4$ ,  $V_6^0$ ,  $V_6^4$  практически не зависят от содержания кислорода. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в [87] на основе анализа экспериментальных данных нейтронной спектроскопии и "усиленного" ЯМР  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , что подтверждает применимость выбранной модели ВТСП, в которой нет переноса заряда между купратными слоями и цепочками при фазовом переходе сверхпроводник-диэлектрик. Изменение электронной плотности в купратных слоях происходит лишь за счет небольшого переноса заряда с меди на кислород и изменения волновых функций комплексов вследствие структурного перехода от ромбической к тетрагональной фазе, что слабо отражается на параметрах КП.

Другим подтверждением сделанного вывода является зависимость от кислородного индекса электростатических параметров второго рангаб отражающих влияние дальнедействующего кулоновского взаимодействия. Поскольку до настоящего времени точных расчетов данных параметров по методу Эвальда сделано не было, рассмотрим детальнее структуру этих параметров. С этой целью представим их в

$$V_{2q}^k = \sum_s Q_k(s),$$

где  $s$  - номер атома в элементарной ячейке,  $Q_k(s)$  - решеточные суммы по подрешетке  $s$ , положения атома в системе координат  $R_0$ . В таблице 4.3. В значения  $Q_k(s)$  представлены в ромбической к тетраэдрической структуре практически не проявляются изменения расстояний между атомами купратных цепочек при переходе от ромбической к тетраэдрической структуре. Вследствие близости решеточных сумм  $Q_0$  для  $Cu1$ ,  $V_{2q}^2$  слабо зависит от состояния купратных цепочек. Вследствие близости решеточных сумм  $Q_0$  для  $Cu1$ , также их существенно большее значение по сравнению с другими атомами для атомов, входящих в купратные слои. Вследствие зарядового состояния цепочек не компенсируется аналогичным изменением зарядов слоев и приводит к существенному изменению  $V_{2q}^0$ . Так, при использовании ионного перехода от  $q(Cu1)=+3$  к  $q(Cu1)=+2$  появление дырки в купратных цепочках увеличивает параметр  $V_{2q}^0$  на  $50 \text{ см}^{-1}$ . Такое значение намного превышает все известные значения при анализе данных нейтронной спектроскопии. Однако, появление двухвалентной меди в цепочках вполне компенсируется наличием ионов  $O1^-$  или  $O3^-$ , что дает  $V_{2q}^0 = 204 \text{ см}^{-1}$ . Интересно отметить, что в ионном переходе на ионе  $O1$  изменения параметра  $V_{2q}^0$  при  $\delta=1$  не происходит за счет перехода иона  $O3$  в одновалентную, в то время как  $\delta=1$  не происходит значительных изменений  $V_{2q}^0$ .

Таблица 4.3.  
Значения решеточных сумм  $Q_k(\mathcal{J})$ .

	атом	Y	Ba	Cu1	Cu2	01	03	04	05
$\delta=0$	$Q_0$	205	-191	-172	57	-173	-164	38	52
	$Q_2$	-12	-0.5	0	8	-1.1	0.4	-566	558
$\delta=1$	$Q_0$	204	-191	-168	72	---	-162	47	47
	$Q_2$	0	0	0	0	---	0	-558	558

параметра  $V_{2q}^0$ . В случае перехода от трехвалентной меди к одновалентной при уменьшении содержания  $O1^{2-}$  в ионной модели изменения  $V_{2q}^0$  не происходит. При использовании кластерных методов расчета параметр  $V_{2q}^0$  будет изменяться, поскольку только часть заряда  $O1$  вследствие межэлектронных взаимодействий переносится на  $Cu1$ . В настоящее время нет достаточного объема данных об изменении параметров КП при переходе от ромбической к тетрагональной фазе, позволяющих сделать окончательный вывод о механизме изменения электронной плотности. О применимости модели перераспределения электронной плотности, использованной в данной работе, в которой полный заряд кластера, имитирующего цепочки остается постоянным, можно сделать лишь косвенный вывод на основе сравнения штарковских уровней энергии РЗ ионов, рассчитанных с нашим набором параметров, с имеющимися данными нейтронной спектроскопии.

Рассчитанные нами значения штарковских уровней энергии основных мультиплетов ионов  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на основе параметров КП для  $Er^{3+}$  из таблицы 4.2 приведены в таблице 4.4. Волновые функции нижнего состояния основного мультиплета и значения  $g$ -фактора для иона иона  $Er^{3+}$  в  $YBa_2Cu_3O_7$  приведены в Приложении 2. Приведенные матричные элементы вычислены для свободных ионов, расчет штарковской структуры производился без учета  $J$ -смешивания. Из полученных результатов видно, что с помощью одного рассчитанного набора параметров КП удается удовлетворительно описать штарковскую структуру уровней ряда РЗ ионов в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Сравнение с данными нейтронной спектроскопии [84] по исследованию положения уровней  $Tm^{3+}$  в зависимости от  $\delta$

Таблица 4.4.

Штарковские уровни энергии для  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

R	$\text{Ho}^{3+}$			$\text{Er}^{3+}$			$\text{Tm}^{3+}$			
	$\delta=0$		$\delta=1$	$\delta=0$		$\delta=1$	$\delta=0$		$\delta=1$	
	эксп. [81]	тео- рия	тео- рия	эксп. [81]	тео- рия	тео- рия	эксп. [84]	тео- рия	эксп. [84]	тео- рия
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	6	8	72	90	84	106	96	126	106
	14	17	22	79	136	125	127	116	---	106
	--	19	22	87	146	126	208	183	173	176
	31	35	22	571	501	483	---	242	---	200
	65	84	64	572	528	497	---	367	---	314
	87	84	76	635	599	559	---	510	---	513
	94	102	76	637	620	581	---	554	---	513
	--	418	387				---	594	---	564
	--	438	415				---	618	---	583
	--	439	415				---	634	---	598
	--	442	423				---	704	---	653
	--	450	423				---	715	---	653
	476	483	446							
	---	545	508							
	---	547	508							
	577	568	527							

указывает на корректность использованной модели перераспределения электронной плотности в кристалле при изменении  $\delta$ . Небольшое отличие от экспериментальных значений может быть связано с тем, что дырка частично может быть локализована на ионах бария. В таком случае, значение аксиальной составляющей квадрупольных параметров кристаллического поля  $B_2^0$  заметно изменяется, что приводит к лучшему согласию с экспериментом. Улучшение абсолютной точности описания штарковской структуры возможно за счет использования более совершенных методик расчета волновых функций сильносвязанных систем с учетом в расчете возможности переноса заряда на ионы бария.