

ПАРАМЕТРЫ ТЕНЗОРА ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В УЗЛАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ РЕШЕТОК $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ИЗОТОПЕ ^{67}Ga (^{67}Zn)

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

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 17 января 1996 г.)

Для узлов редкоземельных металлов (РЗМ) решеток $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Tm}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn) определены главная компонента и параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП). В приближении модели точечных зарядов проведены расчеты тензора ГЭП в узлах РЗМ и показано, что согласование экспериментальных и расчетных величин может быть достигнуто лишь для случая, когда дырки пространственно локализованы преимущественно в позициях цепочечного кислорода.

Метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) был нами предложен и реализован для определения параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) типа $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R — редкоземельный металл (РЗМ) или иттрий) [1]. Достоинства ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) очевидны. Во-первых, мессбауэровский зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$ после распада материнского изотопа ^{67}Cu оказывается в узлах меди. Во-вторых, ядерные свойства зонда позволяют определять все параметры тензора ГЭП: константу квадрупольного взаимодействия $C = eQ U_{zz}$, включая ее знак, и параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$ (здесь Q — квадрупольный момент ядра-зонда, U_{xx}, U_{yy}, U_{zz} — компоненты диагонального тензора ГЭП на ядре-зонде, причем выбор главных осей тензора ГЭП x, y, z производится исходя из неравенства $|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$). В-третьих, атомные свойства зонда таковы, что измеряемые величины относятся к тензору кристаллического ГЭП (тензор ГЭП для Zn^{2+} создается только ионами кристаллической решетки, и $^{67}\text{Zn}^{2+}$ является «кристаллическим» зондом), компоненты которого V_{pp} связаны с компонентами тензора ГЭП соотношением $U_{pp} = (1 - \gamma)V_{pp}$, где γ — коэффициент Штернхеймера для иона Zn^{2+} , p — декартовы координаты. Последнее обстоятельство оказывается принципиально важным, если известны структурные параметры решетки: расчет тензора кристаллического ГЭП

может быть проведен в рамках апробированной модели точечных зарядов (МТЗ), а сопоставление расчетных и экспериментальных параметров тензора кристаллического ГЭП дает возможность определить пространственное распределение электронных дефектов и эффективные заряды атомов решеток ВТСП [2].

Однако экспериментальных данных ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ оказывается недостаточно для полного описания атомной и электронной структуры металлооксидов меди типа $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, и именно в связи с этим обстоятельством нами была предложена и реализована ЭМС на изотопе $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ для определения параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах РЗМ решеток ВТСП [3]: предполагалось, что материнский изотоп ^{155}Eu в процессе синтеза керамик замещает узлы РЗМ (в пользу этого свидетельствует близость химических свойств всех РЗМ), так что мессбауэровский зонд $^{155}\text{Gd}^{3+}$ также окажется в узлах РЗМ. Атомные характеристики зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ позволяют определять параметры тензора кристаллического ГЭП. Однако информативность ЭМС $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ оказывается недостаточной, если зонд не находится в магнитоупорядоченной подрешетке: экспериментальный мессбауэровский спектр ^{155}Gd позволяет определять лишь величины $W = (1/2)|C|(1+\eta^2/3)^{1/2}$, т. е. невозможно раздельно определить $|C|$ и η , а также знак C . Все это приводит к тому, что данные ЭМС $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ могут быть использованы лишь для качественной оценки предлагаемых моделей атомной и электронной структуры решеток ВТСП [4].

В связи с вышеизложенным является заманчивым для определения параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах РЗМ решеток ВТСП применить ЭМС на изотопе ^{67}Zn , но в качестве материнского изотопа использовать ^{67}Ga . Из-за близости химических свойств можно надеяться на входжение ^{67}Ga в узлы РЗМ при синтезе керамических образцов ВТСП. Однако возможность использования ЭМС $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для определения параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах РЗМ решеток ВТСП требует специального исследования. В этой работе такое исследование проведено для соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, для которых нами ранее [4] рассматривались два возможных типа распределения зарядов по узлам решетки, отличающихся характером расположения дырок, а именно с дырками преимущественно в подрешетках печечного кислорода $\text{O}(4)$ (тип A) или апикального кислорода $\text{O}(1)$ (тип B).

Соединения $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Tm}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$) синтезировались по керамической технологии. Образцы имели орторомбическую структуру и переходили в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 85 \text{ K}$. Изотоп ^{67}Ga получали по реакции $^{67}\text{Zn}(p, n)^{67}\text{Ga}$ с последующим хроматографическим выделением радиоактивного препарата $^{67}\text{GaCl}_3$. Легирование керамик $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ изотопом ^{67}Ga проводилось в процессе диффузионного отжига в атмосфере кислорода при 650°C в течение 4 h. Для контрольных образцов указанная термообработка не сопровождалась изменением структуры или T_c . Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ снимались при 4.2 K с поглотителем ^{67}ZnS (поверхностная плотность 1000 mg/cm^2).

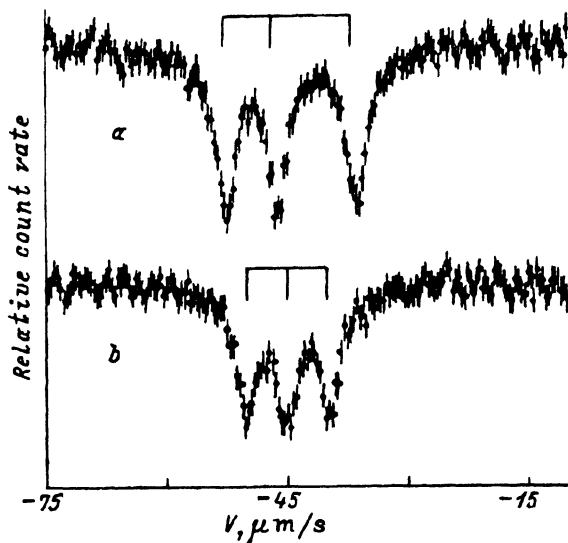


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ при 4.2 К керамик $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) и $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (b). Показаны положения квадрупольных триплетов.

Типичные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ приведены на рис. 1, а результаты их обработки сведены в таблице. Спектры представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие единственному состоянию центра $^{67}\text{Zn}^{2+}$, причем параметры спектров монотонно зависят от радиуса иона РЗМ r (рис. 2, a, 3).

Примесные атомы ^{67}Ga могут находиться в кристаллах $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в различных состояниях: 1) замещать один из катионов в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; 2) занимать положения внедрения или образовывать комплексы с дефектами в тех же решетках; 3) входить в микрофазы состава, отличного от $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Интерпретация параметров мессбауэровских спектров зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в последних двух случаях не представляется возможной из-за неопределенности структуры или неконтролируемого искажения его окружения. Можно лишь утверждать, что если ^{67}Ga входит в состав микрофаз, то последние должны включать в себя также РЗМ, так как наблюдается зависимость параметров мессбауэровских спектров от радиуса иона РЗМ.

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ при 4.2 К

Соединение	eQU_{zz} , МГц	η
$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	-1.6	0.90
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	-2.0	0.71
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	-2.3	0.60
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	-2.7	0.55
Погрешности	± 0.1	± 0.05

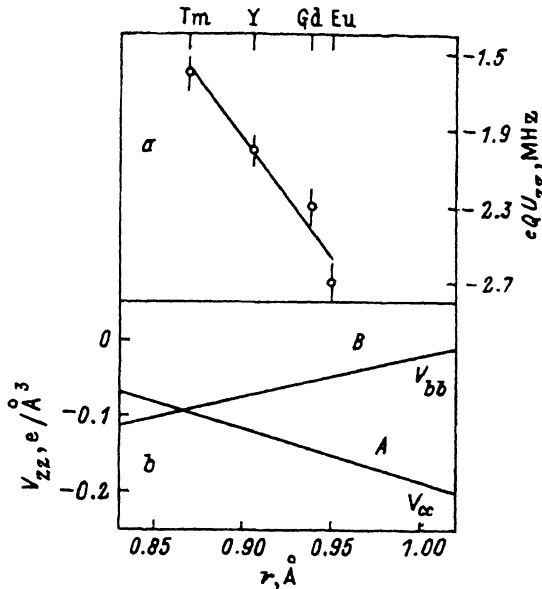


Рис. 2. Зависимости от радиуса иона РЗМ r , константы квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$, образовавшихся после распада $^{67}\text{Ga}^{3+}$ в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (а), и главной компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} в узлах РЗМ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для моделей типа А и В (б).

Из возможных позиций изоморфного замещения в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ следует исключить узлы меди, так как эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Ga (^{67}Zn) в $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Gd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ отличаются как от $\text{Cu}(1)$ -, так и от $\text{Cu}(2)$ -компонент спектров, полученных для тех же соединений с помощью ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn), т.е. для того же зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$, но с другим материнским ядром ^{67}Cu [2]. Замещение Ва на ^{67}Ga также противоречит имеющимся экспериментальным данным: отрицательные eQU_{zz} (см. таблицу) при $Q > 0$ для ^{67}Zn требуют отрицательных значений V_{zz} , в то время как измерения с помощью ЭМС ^{133}Ba (^{133}Cs) [5] дают в узлах Ва решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ отрицательные значения eQU_{zz} при $Q < 0$ для ^{133}Cs ($^{133}\text{Cs}^+$ является кристаллическим зондом).

Наиболее естественным выглядит предположение о замещении ионов РЗМ на $^{67}\text{Ga}^{3+}$. В пользу этого предположения свидетельствуют отрицательный знак V_{zz} , определенный в узлах Gd с помощью мессбауэровской спектроскопии ^{155}Gd в области магнитного упорядочения $\text{Gd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [6], и корреляция между данными ЭМС ^{155}Eu (^{155}Gd) [3] и ЭМС ^{67}Ga (^{67}Zn) ($^{155}\text{Gd}^{3+}$ является кристаллическим зондом) (рис. 4). Прямая пропорциональность между квадрупольным расщеплением $W(\text{Gd})$ спектров ^{155}Eu (^{155}Gd) и величиной $S(\text{Zn}) = |eQU_{zz}|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$, вычисленной из спектров ^{67}Cu (^{67}Zn), указывает на тождественность источников тензоров ГЭП на обоих зондах.

Опираясь на вывод о положении зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах РЗМ, мы провели сравнение экспериментальных данных с расчетами тензора

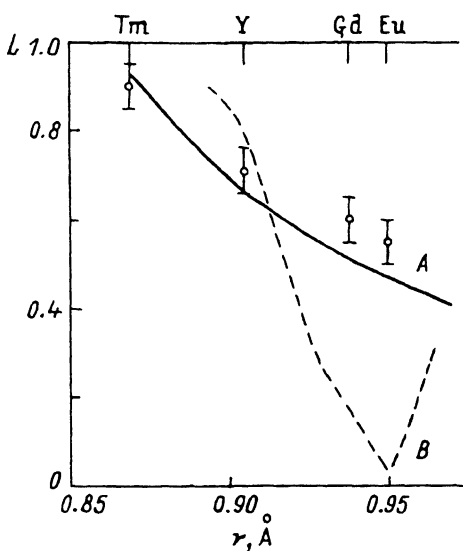


Рис. 3. Зависимость от радиуса иона РЗМ r параметра асимметрии тензора кристаллического ГЭП L в узлах РЗМ решеток $\text{RbA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для моделей типа A и B . Точками нанесены экспериментальные значения параметра асимметрии.

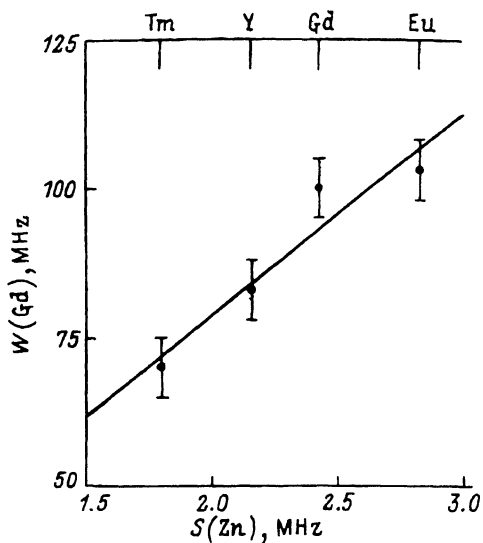


Рис. 4. Зависимость квадрупольного расщепления $W(\text{Gd})$ мессбауэровских спектров $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ от расчетного параметра $S(\text{Zn})$ мессбауэровских спектров $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для соединений $\text{RbA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Экстраполяция прямой к $S(\text{Zn}) = 0$ дает $W = 11$ МГц, что много меньше измеренных значений W .

кристаллического ГЭП в узлах РЗМ решеток $\text{RbA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, сделанными нами в приближении МТЗ [4]. Рассчитывались компоненты диагонализированного тензора кристаллического ГЭП V_{pp} , а параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП L вычисляли по формуле $L = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. Расчеты были сделаны для всех соединений $\text{RbA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и для нескольких вариантов распределения зарядов типа A и B . Их результаты слабо различаются внутри каждого типа. На рис. 2, b приведены результаты расчета V_{zz} в зависимости от радиуса иона РЗМ для этих моделей, причем отражен тот факт, что для моделей типа A главная ось тензора кристаллического ГЭП совпадает с кристаллографической осью c , а для моделей типа B — с кристаллографической осью b . Видно, что ход расчетной зависимости $V_{zz}(r)$ качественно совпадает с измеренной зависимостью $eQU_{zz}(r)$ только для моделей типа A . Модели типа B дают противоположный ход зависимости.

На рис. 3 приведены результаты расчетов L для тех же моделей. Видно, что и по параметру асимметрии тензора кристаллического ГЭП наблюдается гораздо лучшее согласие с измеренной зависимостью для моделей типа A . Таким образом, зависимости на рис. 2, b , 3 подтверждают правильность сделанного в [4] выбора в пользу моделей типа A .

Однако сделанные допущения позволяют объяснить не только относительные изменения eQU_{zz} , но и их абсолютные величины. Соот-

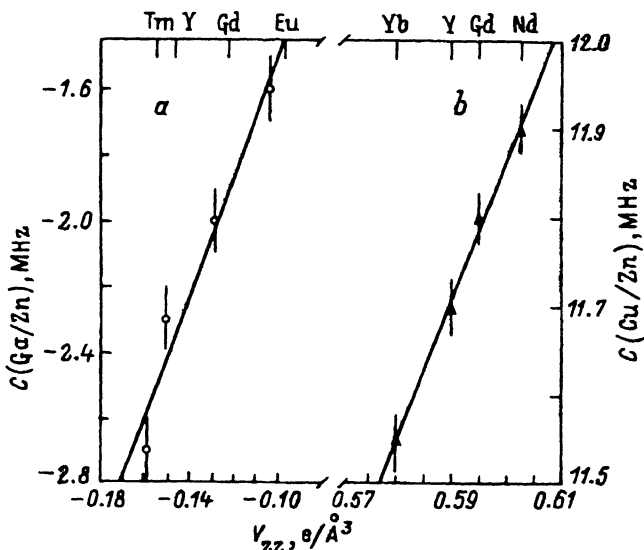


Рис. 5. Зависимости константы квадрупольного взаимодействия зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах РЗМ $C(\text{Ga}/\text{Zn})$ и в узлах $\text{Cu}(2)$ $C(\text{Cu}/\text{Zn})$ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ от главной компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} в узлах РЗМ (а) и $\text{Cu}(2)$ (б).

ношение $eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz}$ должно выполняться для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ независимо от природы материнского ядра и положения зонда в решетке. На рис. 5,а показаны зависимости константы квадрупольного взаимодействия зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах РЗМ и в узлах $\text{Cu}(2)$ решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (они определены методом ЭМС на изотопах $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$) от главной компоненты тензора кристаллического ГЭП в узлах РЗМ и $\text{Cu}(2)$ (расчет сделан для моделей типа А). Прямые имеют практически одинаковые наклоны, которые дают значения коэффициента Штернхеймера для иона Zn^{2+} $\gamma = -(2.0 \pm 0.1)$ и $-(1.9 \pm 0.2)$ соответственно. Это означает, что положение зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и распределение зарядов в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ устанавливаются с помощью трех характеристик тензора кристаллического ГЭП: абсолютной величины V_{zz} , ее знака и параметра асимметрии L .

Таким образом, для соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ продемонстрировано согласие между параметрами тензора кристаллического ГЭП, измеренными с помощью ЭМС на изотопе $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ и рассчитанными в предположении о вхождении $^{67}\text{Ga}^{3+}$ в узлы РЗМ и о распределении электронной дырки в подрешетке цепочечного кислорода. Альтернативные интерпретации мессбауэровских спектров $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$, допускающие образование комплексов ^{67}Ga с дефектами решетки или вхождение ^{67}Ga в микрофазы состава, отличного от $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, не исключаются, но представляются маловероятными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкомитета Российской Федерации по высшему образованию (грант № 95-0-7.0-80).

Список литературы

- [1] Серегин П.П., Насрединов Ф.С., Мастеров В.Ф. Письма в ЖЭТФ **51**, 11, 593 (1990).
- [2] Насрединов Ф.С., Мастеров В.Ф., Серегин Н.П., Серегин П.П. ЖЭТФ **99**, 1027 (1991).
- [3] Серегин П.П., Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Саидов Ч.С., Томильцев Е.А. ФТТ **35**, 8, 2179 (1993).
- [4] Серегин П.П., Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Саидов Ч.С., Бабамуратов К.Х. ФТТ **36**, 3, 769 (1994).
- [5] Seregin P.P., Nasredinov F.S., Masterov V.F., Daribaeva G.T. Phys. Stat. Sol. (b) **159**, K97 (1990).
- [6] Wortmann G., Kolodziejczyk A., Bergold M., Stadermann G., Simmons C.T., Kaindl G. Hyperfine Interact. **50**, 555 (1989).