

ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ МЕДИ В РЕШЕТКЕ $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, ОПРЕДЕЛЕННОЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

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

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 12 февраля 1996 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) определены параметры тензора кристаллического градиента электрического поля в узлах меди решетки $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, а также проведен расчет указанных параметров в приближении точечных зарядов. Проведен анализ полученных величин с привлечением литературных данных по ядерному квадрупольному резонансу на изотопе ^{63}Cu : согласование экспериментальных и расчетных параметров достигается, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате отклонения зарядов части атомов таллия от +3, локализуются преимущественно на узлах кислорода, находящихся в плоскости $Cu(2)-O$.

Соединение $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $\{Tl(2223)\}$ является сверхпроводником с рекордно высоким значением T_c , и именно этим объясняется интерес к исследованию его свойств. Актуальной в настоящее время является проблема определения зарядовых состояний атомов меди в решетке $Tl(2223)$, которые в конечном итоге и ответственны за явление высокотемпературной сверхпроводимости в этом материале.

Именно поэтому нам казалось целесообразным попытаться для определения зарядового состояния атомов меди в решетке $Tl(2223)$ использовать метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn). Эффективность этой методики была продемонстрирована нами для соединений $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [1], $YBa_2Cu_4O_8$ [2], $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [3] и $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ [4]. Суть метода заключается в экспериментальном измерении параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди, создаваемого ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП) с помощью зонда $^{67}Zn^{2+}$, расчете этих параметров в приближении точечных зарядов и определении эффективных зарядов атомных центров на основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП.

Мессбауэровские источники $Tl_2Ba_2Ca_2^{67}Cu_3O_{10}$ готовились путем диффузионного легирования керамики $Tl(2223)$ ($T_c = 120$ К) радиоактивным изотопом ^{67}Cu на воздухе при $450^\circ C$ в течение 2 h.

Мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ измерялись при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS . Типичный спектр приведен на рис. 1. Спектр состоит из шести линий, значительно уширенных (ширина на полувысоте наиболее интенсивных линий $\Gamma \sim 5$ мсм/с) не только по сравнению с естественной шириной спектральной линии ^{67}Zn ($\Gamma \sim 0.3$ мсм/с), но и по сравнению со спектрами, ранее наблюдававшимися нами ($\Gamma \sim 2-3$ мсм/с) [1-4]. Большое уширение трех линий с большей интенсивностью заставляет предположить в них суперпозицию двух квадрупольных триплетов, так что полный экспериментальный спектр представляет собой наложение трех триплетов.

Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнский изотоп ^{67}Cu занимает медные узлы решетки $Tl(2223)$. В пользу этого, в частности, свидетельствуют данные по диффузионному легированию изотопом ^{67}Cu керамик $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [5]. При этом дочерний изотоп ^{67}Zn также оказывается в медных узлах решетки. Поскольку в решетке системы $Tl(2223)$ атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции [6], то ожидалось, что мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ керамики $Tl(2223)$ будут отвечать двум состояниям мессбауэровского зонда $^{67}Zn^{2+}$, находящегося в позициях $Cu(1)$ и $Cu(2)$. Следовательно, один из трех квадрупольных триплетов в спектре на рис. 1 должен соответствовать центрам $^{67}Zn^{2+}$ в медных узлах дополнительной фазы. Наиболее вероятно, что такой фазой является $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ {фаза $Tl(2212)$ }. Поэтому нами был приготовлен мессбауэровский источник $Tl_2Ba_2Ca^{67}Cu_2O_8$ и снят мессбауэровский

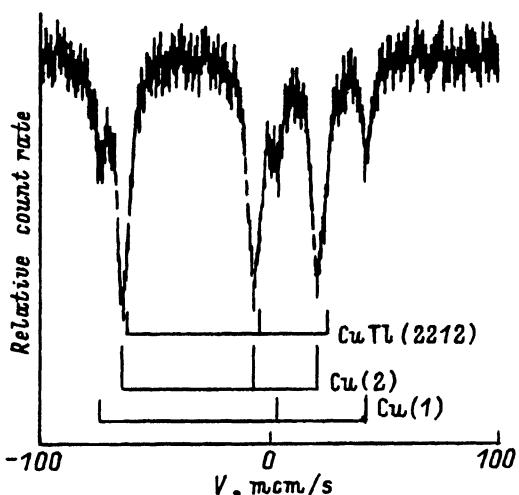


Рис. 1. Мессбауэровский спектр $^{67}Cu(^{67}Zn)$ соединения $Tl(2223)$. Показано положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих центрам $^{67}Zn^{2+}$ в узлах $Cu(1)$ и $Cu(2)$ соединения $Tl(2223)$ и в узлах меди соединения $Tl(2212)$.

спектр этого образца. На рис. 1 показаны как квадрупольные триплеты, отвечающие центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1) и Cu(2) решетки системы Tl(2223), так и квадрупольный триплет, отвечающий центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в медных узлах фазы Tl(2212). Положение линий последнего триплета задавалось по спектру образца Tl(2212). Все три триплета соответствуют параметру асимметрии $\eta < 0.2$ и значениям постоянных квадрупольного взаимодействия $C(\text{Zn}) = eQ U_{zz}$: $C(\text{Zn-1}) = 19.5(3)\text{MHz}$, $C(\text{Zn-2}) = 14.3(3)\text{MHz}$, $C(\text{Zn-3}) = 13.4(3)\text{MHz}$, которые соответствуют центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), Cu(2) фазы Tl(2223) и в узлах Cu фазы Tl(2212) (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn , U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{67}Zn).

2. Обсуждение экспериментальных результатов

В общем случае измеренная величина постоянной квадрупольного взаимодействия C представляет собой сумму двух членов

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

где V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП (валентный ГЭП создается несферическими валентными оболочками атома-зонда), γ , R — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ вкладом в тензор суммарного ГЭП от валентных электронов можно пренебречь [7], и тогда из формулы (1) имеем

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

Тензор кристаллического ГЭП можно рассчитать в рамках модели точечных зарядов, так что, сравнивая экспериментальные $C(\text{Zn})$ и расчетные $eQ(1 - \gamma)V_{zz}$ величины, можно определить эффективные заряды атомных центров в узлах кристаллической решетки.

Мы провели расчет тензоров кристаллического ГЭП в узлах меди решетки Tl(2223), при этом решетка представлялась в виде суперпозиции девяти подрешеток: $\{\text{Tl}_2\}\{\text{Ba}_2\}\{\text{Ca}_2\}\{\text{Cu}(1)\}\{\text{Cu}(2)_2\}\{\text{O}(1)_2\}\{\text{O}(2)_4\}\{\text{O}(3)_2\}\{\text{O}(4)_2\}$.

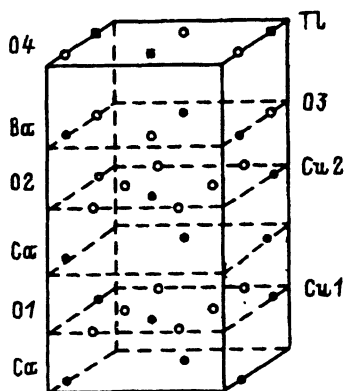


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения Tl(2223) с обозначениями позиций атомов.

Главные компоненты тензора кристаллического ГЭП в узлах Cu(1) и Cu(2) решетки системы TI(2223) для различных моделей зарядового распределения

Модель	Заряды атомов									V_{zz1} ,	V_{zz2} ,
	Tl	Ba	Ca	Cu(1)	Cu(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	$e/\text{Å}^3$	$e/\text{Å}^3$
A	3.00	2	2	2.0	2	-2	-2.00	-2	-2	1.005	0.872
B	2.80	2	2	2.0	2	-2	-1.90	-2	-2	1.004	0.790
C	2.70	2	2	2.0	2	-2	-1.85	-2	-2	1.004	0.749
D	2.86	2	2	1.8	2	-2	-1.88	-2	-2	1.036	0.750

На рис. 2 приведена элементарная ячейка решетки системы TI(2223) с обозначениями всех атомных узлов. При расчетах использовались структурные данные [6]. В таблице приведены V_{zz} компоненты тензоров кристаллического ГЭП в узлах Cu(1) и Cu(2) для конкретных моделей распределения зарядов по узлам решетки TI(2223) (эти модели будут обсуждены далее). Параметры асимметрии тензоров ГЭП для всех моделей $\eta = 0$.

Если использовать для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ значения $\gamma = -12.2$ [8] и $Q = 0.17b$ [9], то для модели A, соответствующей стандартным валентным состояниям атомов (см. таблицу), получим для узлов Cu(1) $eQ(1 - \gamma)V_{zz1} = 78 \text{ MHz}$ и для узлов Cu(2) $eQ(1 - \gamma)V_{zz2} = 63 \text{ MHz}$. Эти значения существенно отличаются от экспериментальных величин $C(\text{Zn-1})$ и $C(\text{Zn-2})$. Чтобы исключить ошибку, связанную с неправильным выбором значения γ (см., например, [1-3]), можно сравнивать отношения $S = C(\text{Zn-1})/C(\text{Zn-2}) = 1.36(4)$ и $s = V_{zz1}/V_{zz2} = 1.15$. Но и в этом случае имеется существенное расхождение между измеренными и рассчитанными величинами.

Природа этого расхождения может быть установлена на основе совместного анализа данных ЭМС на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn), данных ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на изотопе ^{63}Cu для узлов меди в решетках металлооксидов меди. На рис. 3 приведена диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$, построенная в [7] по измеренным с помощью методов ЯКР и ЯМР ^{63}Cu значениям постоянной квадрупольного взаимодействия $C(\text{Cu})$ для зонда ^{63}Cu ($C(\text{Cu}) = eQU_{zz}$, Q — квадрупольный момент ядра ^{63}Cu , U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{63}Cu) и по измеренным методом ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) значениям постоянной квадрупольного взаимодействия $C(\text{Zn})$ для зонда ^{67}Zn в узлах меди одних и тех же металлооксидов меди. Оказалось, что большая часть данных укладывается на прямую:

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

где $C(\text{Cu})$ и $C(\text{Zn})$ даны в МГц. Диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ связывает только измеренные величины и не зависит от выбора распределения зарядов по узлам решетки. Из соотношений (1) (оно справедливо для данных ЯМР ^{63}Cu) и (2) (оно справедливо для данных ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn)) видно, что линейная зависимость (3) является следствием постоянства валентного вклада в ГЭП для центров $^{63}\text{Cu}^{2+}$

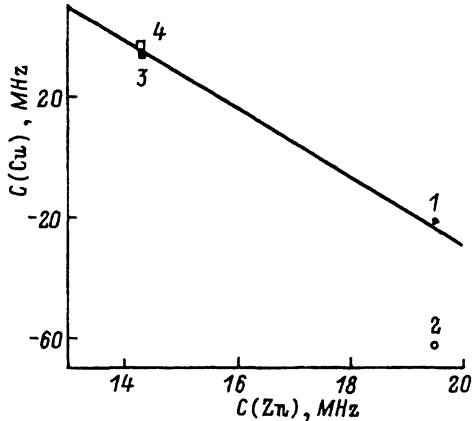


Рис. 3. Диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ для узлов меди $\text{Cu}(1)$ (1, 2) и $\text{Cu}(2)$ (3, 4) соединения $\text{Tl}(2223)$.

1, 3 — данные ЯКР 11 , 2, 4 — данные ЯКР 10 .

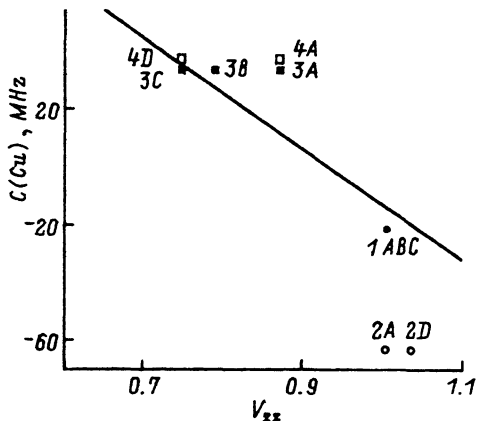


Рис. 4. Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ для узлов меди $\text{Cu}(1)$ (1, 2) и $\text{Cu}(2)$ (3, 4) соединения $\text{Tl}(2223)$.

1, 3 — данные ЯКР 11 , 2, 4 — данные ЯКР 10 . Индексы A, B, C и D обозначают модели расчета V_{zz} (см. таблицу).

$\{eQ(1-R)W_{zz} = 197(8) \text{ MHz}\}$ в различных металлооксидах двухвалентной меди.

Можно выделить две причины отклонения от прямой (3): 1) отличие валентности меди от +2; 2) различная ориентация главных осей тензоров суммарного и кристаллического ГЭП.

Дополнительную информацию можно получить из диаграммы $C(\text{Cu})-V_{zz}$, предложенной в [7] (рис. 4). По оси абсцисс этой диаграммы отложены рассчитанные главные компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} для позиций меди, в которых методами ЯМР и ЯКР ^{63}Cu измерены $C(\text{Cu})$. Видно, что диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ описывается выражением

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

где $C(\text{Cu})$ дана в MHz, а V_{zz} в $e/\text{Å}^3$.

Для диаграммы $C(\text{Cu})-V_{zz}$ существует еще одна причина отклонения от прямой (4) — неправильный расчет тензора ГЭП из-за несовершенства выбора зарядов атомов. 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.

Узлы $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ в решетке $\text{Tl}(2223)$ представлены на рис. 3 каждый двумя точками, соответствующими различным данным ЯКР, ЯМР ^{63}Cu : $|C(\text{Cu}-1)| = 63 \text{ MHz}$, $|C(\text{Cu}-2)| = 37 \text{ MHz}$, 10 , $|C(\text{Cu}-1)| = 21 \text{ MHz}$, $|C(\text{Cu}-2)| = 33.6 \text{ MHz}$ 11 . Поскольку методы ЯКР, ЯМР не позволяют определять знак $C(\text{Cu})$, то мы определили знаки $C(\text{Cu}-1)$ и $C(\text{Cu}-2)$ по соотношению (3).

Вначале мы рассмотрим данные 11 . Точки для $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ на рис. 3 удовлетворительно укладываются на прямую (3), подтверждая двухвалентность меди в решетке $\text{Tl}(2223)$. Точка, которая относится к

$\text{Cu}(1)$ в решетке $\text{Tl}(2223)$ и для которой V_{zz} рассчитана по модели A , находится вблизи от прямой (4). Однако точка для $\text{Cu}(2)$ находится вне этой прямой. Поскольку из рис. 3 следует, что валентный ГЭП для центров $^{63}\text{Cu}(2)^{2+}$ в решетке $\text{Tl}(2223)$ соответствует прямой 3, а следовательно, и 4, то имеющееся отклонение от прямой (4) означает необходимость внесения поправок в модель A распределения зарядов по узлам решетки $\text{Tl}(2223)$, использованную для расчета главной компоненты тензора кристаллического ГЭП для узлов $\text{Cu}(2) V_{zz2}$. Такие поправки могут быть сделаны с учетом данных ЯМР на изотопе ^{205}Tl в решетке $\text{Tl}(2223)$, согласно которым часть атомов Tl одновалентна [12]. Появляющиеся при этом дырки могут быть различным образом распределены по подрешеткам, однако для требуемого уменьшения расчетного значения V_{zz2} (рис. 4) необходимо разместить их на узлах $O(2)$. В таблице приведены значения V_{zz2} , рассчитанные для двух моделей (B и C), различающихся относительным содержанием Tl^+ в решетке $\text{Tl}(2223)$, причем предполагалось, что дырки размещены в узлах $O(2)$. Варьируя содержание Tl^+ в решетке, можно добиться не только требуемого уменьшения V_{zz2} для данных [11] (рис. 4), но и согласования величин S и s (например, модель C не только приводит точки для $\text{Cu}(2)$ на рис. 4 на прямую (4), но и дает $s = 1.34$, что близко к экспериментальному значению $S = 1.36$).

Теперь перейдем к рассмотрению данных, приведенных в работе [10]. Как видно из рис. 3, точка для $\text{Cu}(2)$ на рис. 3 укладывается на прямую (3), тогда как точка для $\text{Cu}(1)$ существенно отклоняется от нее. На рис. 4 точки для $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ (модель A) лежат значительно ниже прямой (4). Отклонение точки $\text{Cu}(1)$ от прямых (3), (4) можно объяснить пониженным значением валентного вклада в ГЭП на ядрах ^{63}Cu , т. е. пониженной валентностью $\text{Cu}(1)$. Если исходить из того, что валентный вклад в $C(\text{Cu})$ пропорционален числу дырок на $3d$ -орбиталях меди и составляет 197 МГц для Cu^{2+} с одной $3d$ -дыркой (см. (3)), то наблюдающееся отклонение точки $\text{Cu}(1)$ от прямой (4) на 50 МГц должно соответствовать 0.75 $3d$ -дырки или заряду $+1.8e$ на узле $\text{Cu}(1)$. При таком заряде в узлах $\text{Cu}(1)$ и заряде атомов таллия $+2.86$ точка, изображающая $\text{Cu}(2)$ на рис. 4, оказывается на прямой (4) (если дырки локализованы в подрешетке $O(2)$) (см. модель D в таблице и рис. 4).

К сожалению, имеющихся данных недостаточно, чтобы сделать выбор между моделью C , удовлетворяющей данным [11], и моделью D , удовлетворяющей данным [10]. Для разрешения этого вопроса необходимы дополнительные исследования. При этом нельзя исключить то, что разница в значениях $C(\text{Cu}-1)$, полученных в [10] и [11], может быть связана с разницей в технологии приготовления образцов $\text{Tl}(2223)$, т. е. заряды по крайней мере Tl , $\text{Cu}(1)$ и $O(2)$ в решетке $\text{Tl}(2223)$ могут быть управляемыми.

Таким образом, в настоящей работе методом ЭМС на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) определены параметры тензора кристаллического ГЭП в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ решетки $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и проведен расчет этих параметров в приближении точечных зарядов. Отсутствие согласия между экспериментальными и расчетными величинами объясняется

неопределенностью коэффициента Штернхеймера для центров Zn^{2+} и произвольностью в выборе модели зарядового распределения при расчетах тензора кристаллического ГЭП. Проведен анализ величин постоянной квадрупольного взаимодействия для центров ^{67}Zn (данные ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$) и ^{63}Cu , $C(Cu)$ (литературные данные ЯКР и ЯМР ^{63}Cu), а также величин $C(Cu)$ и V_{zz} в узлах меди различных металлооксидов меди. Согласование экспериментальных значений параметров тензора ГЭП для решетки $Tl(2223)$ с указанными зависимостями может быть осуществлено, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате понижения заряда части атомов таллия, локализуются преимущественно в подрешетке $O(2)$.

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ЖЭТФ **99**, 1027 (1991).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Ч.С. Саидов. СФХТ **6**, 998 (1993).
- [3] N.P. Seregin, V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, Ch.S. Saidov, P.P. Seregin. Supercond. Sci. Technol. **5**, 675 (1992).
- [4] N.P. Seregin, V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin, Ch.S. Saidov. Solid State Commun. **87**, 345 (1993).
- [5] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Ч.С. Саидов, П.П. Серегин, О.К. Шербатюк. ФТТ **34**, 7, 2294 (1992).
- [6] K. Yvon, M. Francois. Z. Phys. **В 76**, 413 (1989).
- [7] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТТ **37**, 3440 (1996).
- [8] R. Sternheimer. Phys. Rev. **146**, 140 (1966).
- [9] A. Foster, W. Potzel, G.M. Kalvius. Z. Phys. **В 37**, 209 (1980).
- [10] T. Oashi, K. Kumagai, H. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono. Physica **С 161**, 367 (1989).
- [11] Ю.И. Жданов, А.М. Богданович, К.Н. Михалев, Б.А. Алексашин, В.В. Лаврентьев, С.В. Верховский, А.И. Акимов, А.П. Чернякова. СФХТ **6**, 750 (1993).
- [12] Ю.И. Жданов, К.Н. Михалев, Б.А. Алексашин, С.В. Верховский, Л.Д. Шустов, А.Ю. Якубовский, А.И. Акимов. СФХТ **3**, 194 (1990).