

УДК 538.945 : 539.166

© 1990

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРА ГЭП В УЗЛАХ МЕДИ В $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ И $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Т. Дарибаева, В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насрединов,  
 П. П. Серегин

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) определены параметры тензора градиента электрического поля для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в решетках высокотемпературных сверхпроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (для Cu-1  $e^2qQ=20.1$  МГц,  $\eta=0.95$ ; для Cu-2  $e^2qQ=11.8$  МГц,  $\eta \leq 0.2$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $e^2qQ=8.1$  МГц,  $\eta \leq 0.2$ ) (здесь  $eQ$  — квадрупольный момент ядра  $^{67}\text{Zn}$ ,  $eq$  — главная компонента тензора градиента электрического поля на ядре  $^{67}\text{Zn}$ ,  $\eta$  — параметр асимметрии). Показано качественное согласие расчетных и экспериментально определенных значений  $eq$ . С использованием полученных данных проведен анализ результатов мессбауэровского исследования указанных керамик на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$ .

Сверхпроводимость сложных металлоксидных керамик во многом определяется состоянием меди, и именно этим объясняется интерес к определению параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) этих центров. Широкое применение для этих целей находит мессбауэровская спектроскопия. Поскольку стабильные изотопы меди не пригодны для мессбауэровских исследований, то используется спектроскопия на примесных атомах (обычно  $^{57}\text{Fe}$ ) и предполагается, что эти атомы замещают атомы меди, так что параметры мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  несут информацию о симметрии локального окружения атомов меди [1-4]. Однако информация многочисленных мессбауэровских исследований весьма противоречива, что объясняется по крайней мере тремя причинами. Во-первых, нет общепринятого мнения о местоположении атомов железа в решетке. Во-вторых, мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  не позволяет без дополнительных исследований независимо определять постоянную квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$ , ее знак и значение параметра асимметрии  $\eta$  (здесь  $eQ$  — квадрупольный момент исследуемого ядра,  $eq$  — главная компонента тензора ГЭП на исследуемом ядре). Наконец, в-третьих, экспериментальные значения квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  не могут быть сопоставлены с результатами теоретических расчетов  $eq$  из-за неопределенностей коэффициента Штернхеймера как для атомов железа с частично заполненной  $3d$ -оболочкой, так и собственного вклада в ГЭП от этой оболочки.

Всех этих недостатков лишена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) [5]. Настоящая работа посвящена определению параметров тензора ГЭП в узлах меди в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ). Проведено также сравнительное исследование указанных керамик с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$ .

Образцы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  были получены методом спекания соответствующих оксидов. Для обеих керамик  $T_c$  составляла  $\sim 85$  К.

В процессе синтеза образцы легировались либо  $^{67}\text{Cu}$ , либо  $^{57}\text{Fe}$ . Железо вводилось в шихту в виде  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и концентрация железа в образцах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_7$  составляла  $x=0.05$ . Радиоактивный изотоп  $^{67}\text{Cu}$  получали по реакциям  $^{64}\text{Ni}(\alpha, p)^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Zn}(n, p)^{67}\text{Cu}$  с последующим хроматографическим выделением безносительного препарата  $^{67}\text{CuCl}_2$ . Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) снимались при 4.2 К с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ . Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  снимались с источником  $^{57}\text{Co}$  в палладии при 295 К.

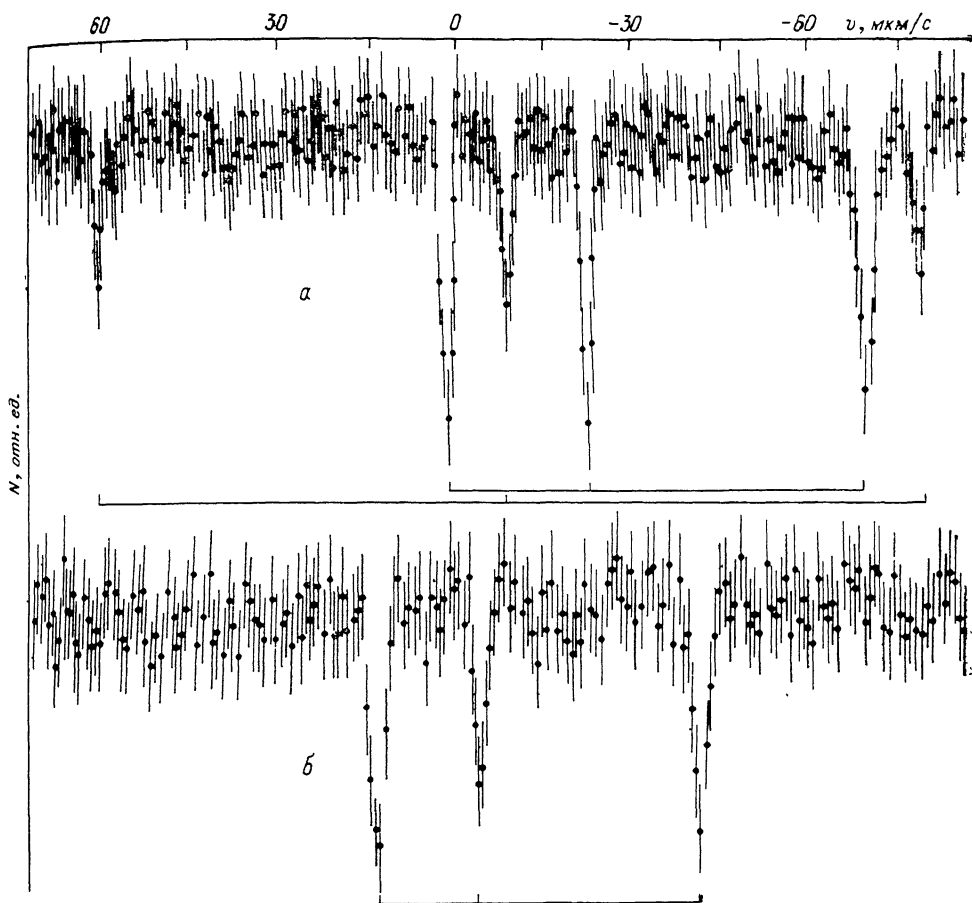


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) при 4.2 К  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (б).

Поглотитель  $^{67}\text{ZnS}$ . Показано положение квадрупольных триплетов, отвечающих центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ .

Вначале остановимся на мессбауэровских спектрах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ). В случае эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  в результате бета-распада материнского ядра образуется возбужденное дочернее ядро  $^{67}\text{Zn}$ , находящееся в узлах атомов меди. Исходя из химического состава керамик, дочерние атомы цинка могут стабилизироваться только в состоянии  $\text{Zn}^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^{10}$ ), и для таких центров возможен теоретический расчет ГЭП. Изомерный переход в  $^{67}\text{Zn}$  происходит между уровнями со спинами 1/2 и 5/2, и поэтому в кристаллическом поле, локальная симметрия которого ниже кубической, в мессбауэровском спектре  $^{67}\text{Zn}$  возникают три линии одинаковой интенсивности, относительное расположение которых в скоростном спектре позволяет определить абсолютное значение  $e^2qQ$ , ее знак и значение  $\eta$ .

Согласно рентгеноструктурным данным [6], в структуре  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  атомы меди занимают единственное положение, тогда как в структуре

У  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  медь находится в двух структурно-неэквивалентных позициях Cu-1 и Cu-2, причем заселенности этих позиций относятся как 1 : 2. В соответствии с этим для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  мы ожидали появления в эмиссионном мессбауэровском спектре одного, а для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  — двух квадрупольных триплетов. Действительно, как видно из рис. 1, это и наблюдается на опыте. Для спектра образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  отношение интенсивностей двух триплетов  $\sim 1 : 2$ , так что менее интенсивный триплет следует отнести к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в положении Cu-1 (т. е.  $^{67}\text{Zn}^{2+-1}$ ), а более интенсивный триплет — к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в положении Cu-2 (т. е.  $^{67}\text{Zn}^{2+-2}$ ). Параметры тензора ГЭП, определенные для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , приведены в таблице.

Параметры тензора ГЭП для центров цинка, железа и меди в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Соединение	Центр	$e^2qQ$	$\eta$	$q_{\text{кр}}$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$^{67}\text{Zn}^{2+-1}$	$20.1 \pm 0.5$	$0.95 \pm 0.05$	0.283
	$^{67}\text{Zn}^{2+-2}$	$11.8 \pm 0.5$	$\leq 0.2$	0.151
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	$8.1 \pm 0.5$	$\leq 0.2$	0.103

Продолжение

Соединение	Центр	$\Delta$ (расчет)	Центр	$e^2qQ$	$\eta$	$a$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$^{57}\text{Fe}^{3+-1}$	11.0	$^{63}\text{Cu}$ -1	38.3	0.98	0.52
	$^{57}\text{Fe}^{3+-2}$	5.7	$^{63}\text{Cu}$ -2	62.8	0.14	0.19
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$^{57}\text{Fe}^{3+}$	3.8	$^{63}\text{Cu}$	48.0	0	0.17

Примечание. Величины  $e^2qQ$  и  $\Delta$  приведены в МГц. Данные для центров  $^{63}\text{Cu}$  взяты из [8, 14].

В общем случае ГЭП на ядрах атомов в кристаллах создается окружающими ионами  $q_{\text{кр}}$  и собственными несферическими валентными электронами атома  $q_{\text{вал}}$ :  $q = (1 - \gamma) q_{\text{кр}} + (1 - R) q_{\text{вал}}$ , где  $\gamma$ ,  $R$  — коэффициенты экранирования (антиэкранирования) Штернхеймера для внешних зарядов и валентных электронов соответственно. Для ионов  $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$  валентная составляющая ГЭП отсутствует. Поэтому данные мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Zn}$  позволяют непосредственно определить  $q_{\text{кр}}$ , пользуясь известными значениями коэффициента Штернхеймера для  $\text{Zn}^{2+}$   $\gamma = -12.2$  и квадрупольного момента ядра  $^{67}\text{Zn}$   $Q = 0.17 \times 10^{-24} \text{ см}^2$  [7]. Это выгодно отличает их от данных ЯКР на изотопах  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , по которым прямое определение  $e q_{\text{кр}}$  из экспериментального значения  $e^2qQ$  невозможно из-за отсутствия информации о коэффициентах Штернхеймера для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$  и о вкладе в ГЭП от незаполненной  $3d$ -оболочки меди. Величины  $q_{\text{кр}}$  приведены в таблице, и они могут быть сопоставлены с результатами теоретических расчетов  $q_{\text{кр}}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [8-13]. Эти расчеты ГЭП на основе модели точечных зарядов дают значения  $q_{\text{кр}1}/q_{\text{кр}2}$  от 1.6 до 2.0, что согласуется с полученным нами значением 1.80 (см. таблицу) (здесь  $e q_{\text{кр}1}$ ,  $e q_{\text{кр}2}$  — главные компоненты тензора ГЭП в узлах Cu-1 и Cu-2 соответственно). Однако полученные нами абсолютные величины  $e q_{\text{кр}}$  значительно отличаются от расчетных. Это несовпадение свидетельствует, видимо, о неточном выборе параметров модели (например, величин эффективных зарядов атомов).

Параметры тензора ГЭП для центров меди в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  были определены методом ЯКР на изотопе  $^{63}\text{Cu}$  (см. таблицу) [8, 14].

Видно, что имеется хорошее согласие для значений  $\eta$ , полученных методами ЯКР и мессбауэровской спектроскопии. Сопоставление величин  $e^2qQ$ , полученных двумя методами, позволяет сделать вывод об электронной структуре центров меди. Если каадрупольное расщепление ядерных уровней  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Zn}$  создается одним и тем же  $q_{\text{кр}}$ , то отношение

$$a = (e^2qQ)_{^{67}\text{Zn}^{2+}} / (e^2qQ)_{^{63}\text{Cu}^+} = 0.59$$

при значениях коэффициента Штернхеймера для  $\text{Cu}^+$   $\gamma = -17$  и квадрупольного момента ядра  $^{63}\text{Cu}$   $Q = -0.211 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$  [8].

Как следует из таблицы, для положения Cu-1 экспериментальное отношение постоянных квадрупольного взаимодействия близко к 0.59,

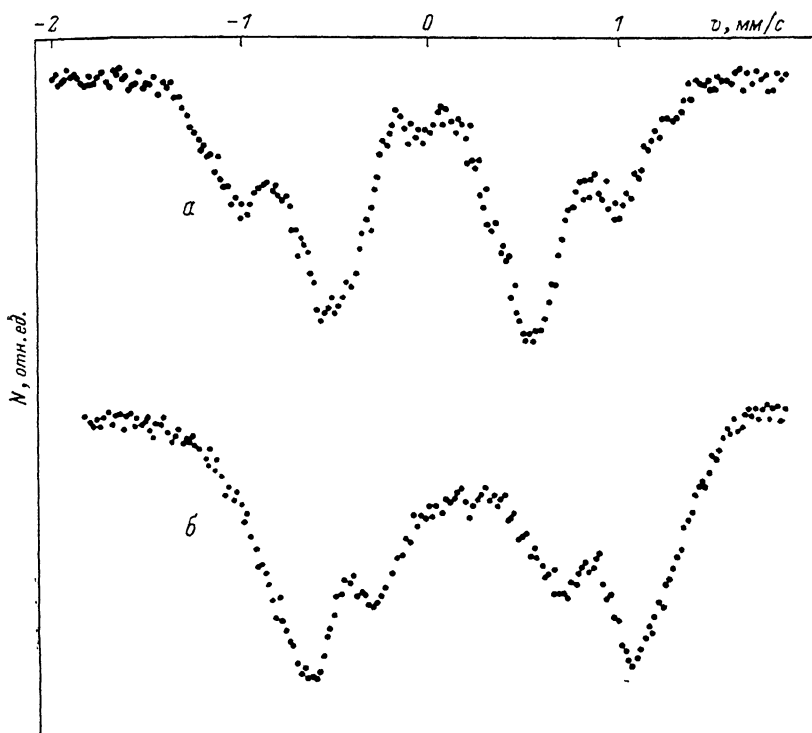


Рис. 2. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (б) при 295 К.

Показано положение квадрупольных дублетов

что свидетельствует о том, что узлы Cu-1 в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  заселены ионами  $\text{Cu}^+$  с электронной конфигурацией  $3d^{10}$ . Для положения Cu-2 экспериментальное значение этого отношения в три раза меньше, чем ожидается для  $\text{Cu}^+$ . Это может быть вызвано только большим вкладом в ГЭП на ядрах  $^{63}\text{Cu}$  от незаполненной  $3d$  оболочки. Такой вывод находится в согласии со стехиометрией  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Y}^{3+}\text{Ba}_2^{2+}\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{3+}\text{O}_7^{2-}$ ), которая требует, чтобы узлы Cu-2 были заселены ионами  $\text{Cu}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^8$ .

Из таблицы следует, что параметры тензора ГЭП центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  близки к соответствующим параметрам центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Оказываются близкими для этих центров и значения  $a$  (см. таблицу), т. е. центры меди в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и центры меди Cu-2 в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  близки не только по параметрам тензора ГЭП, но и по электронной структуре. Поскольку химический состав керамики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  предполагает, что медь находится в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ), то, очевидно, это плохо согласуется с выводом, сделанным выше, о стабилизации меди в положении Cu-2 керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в состоянии  $\text{Cu}^{3+}$ .

Теперь рассмотрим данные по мессбауэровским спектрам  $^{57}\text{Fe}$ . В согласии с многочисленными мессбауэровскими исследованиями (см., например, [1-4]) мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  представляют собой наложение трех квадрупольных дублетов с параметрами квадрупольного расщепления:  $\Delta_1=23.1$ ,  $\Delta_2=12.7$  и  $\Delta_3=7.0$  МГц (рис. 2, а). В литературе отсутствует единое мнение о природе центров железа, дающих такие спектры [1-4]. Мы провели расчет ожидаемых значений квадрупольного расщепления для мессбауэровских спектров центров  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  ( $\gamma=-9.1$ ,  $Q=0.213 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup> [12]) в положениях Cu-1 и Cu-2 с использованием определенных нами величин  $q_{\text{кр}1}$  и  $q_{\text{кр}2}$ . Эти расчетные значения  $\Delta$  приведены в таблице, и видно, что они согласуются с экспериментальными значениями  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$ . Однако это согласие может оказаться случайным, поскольку, если исходить из величин изомерных сдвигов мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , лишь спектр 3 может отвечать  $\text{Fe}^{3+}$  (изомерный сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$   $\delta_3=0.21 \pm \pm 0.04$  мм/с), тогда как спектры 1, 2 скорее всего относятся к зарядовому состоянию  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\delta_1=0.04$  и  $\delta_2=-0.02$  мм/с).

Из рис. 2, б следует близость структуры мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ; спектр последней керамики представляет собой наложение двух квадрупольных дублетов,  $\Delta_1=22.5$  и  $\Delta_2=11.2$  МГц. Поскольку в керамике  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  медь занимает единственное положение, которое по параметрам тензора ГЭП близко к положению Cu-2 в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , то сходство спектров  $^{57}\text{Fe}$  в указанных керамиках является неожиданным (если оставаться на позиции, что примесные атомы  $^{57}\text{Fe}$  замещают в структуре материала только центры меди [1-3]). Мы провели расчет ожидаемого значения  $\Delta$  для мессбауэровского спектра центра  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в положении меди в керамике  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Как видно из таблицы, это значение не согласуется с экспериментально определенными величинами  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ . Очевидно, это означает, что ни одно из состояний железа нельзя приписать центру  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающему медь в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Если же железо замещает медь, то оно находится в двух зарядовых состояниях с электронными конфигурациями, отличными от  $3d^5$ .

#### Список литературы

- [1] Pankhrust Q. A., Morrish A. H., Raudsepp M., Zhou X. Z. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 1. P. L7-L14.
- [2] Tamaki T., Komai T., Ito A., Maeno Y., Fuita T. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 1. P. 43-46.
- [3] Simopoulos A., Niarchor D. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 13. P. 8931-8935.
- [4] Dunlap B. D., Jorgensen J. D., Kwok W. K., Kimball C. W., Matykievicz J., Lee H., Segre C. U. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 1100-1104.
- [5] Мастеров В. Ф., Насрединов Ф. С., Серегин П. П. // Сверхпроводимость: физика, химия, технология. 1990. Т. 3. № 3.
- [6] Tarascon J. M., Barboux P., Greene L. H., Bagley B. G., Hull G. W., Le Page Y., McKinnon W. R. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 566-571.
- [7] Fortster A., Potzel W., Kalvius G. M. // Z. Phys. B. 1980. V. 37. P. 209-214.
- [8] Mali M., Roos J., Brinkmann D. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 737-738.
- [9] Adrian F. J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 2426-2431.
- [10] Riesemeir H., Grabow Ch., Scheidt E. W., Muller V., Lüders K. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 3. P. 309-312.
- [11] Kamal R., Soo D. B. R., Sidhu K. S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 10. P. 5928-5931.
- [12] Lyubutin I. S., Terziev V. G., Dmitrieva T. V., Gorkov V. P. // Phys. Lett. A. 1989. V. 137. N 3. P. 144-148.
- [13] Любутин И. С., Терзиев В. Г., Горьков В. П. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 5. С. 1908-1912.
- [14] Dashi T. // Physica C. 1989. V. 157. P. 315-319.