

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

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

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

(Поступила в Редакцию 11 апреля 1997 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) определены параметры тензора кристаллического градиента электрического поля в узлах меди решеток $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 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 понижения валентности части атомов таллия, локализируются преимущественно на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди.

Соединения $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) являются материалами с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c ; именно этим объясняется интерес к исследованию их свойств. Актуальной является проблема определения зарядовых состояний атомов кислорода в решетках $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, которые и ответственны за явление высокотемпературной сверхпроводимости в этих соединениях. В настоящей работе для определения зарядового состояния атомов в соединениях $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (2201) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) использована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия (ЭМС) на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn). Эффективность этой методики была продемонстрирована нами для соединения $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) [1].

Мессбауэровские источники $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ готовились путем диффузионного легирования соединений (2201) (оно оставалось в полупроводниковом состоянии вплоть до температуры 4.2 К) и (2212) ($T_c \approx 60$ К) радиоактивным изотопом ^{67}Cu на воздухе при 450°C в течение 2 h. Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) измерялись при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS . Типичные спектры, приведенные на рис. 1, представляют собой квадрупольные триплеты. Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнский изотоп ^{67}Cu занимает медные узлы решеток. При этом дочерний изотоп ^{67}Zn также оказывается в медных узлах решетки. Поскольку в решетках (2201) и (2212) атомы меди занимают единственную позицию [2,3], ожидалось, что мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) этих керамик будут отвечать единственному состоянию мессбауэровского зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$. Именно это и наблюдается в экспериментальных спектрах. Оба спектра на рис. 1 соответствуют параметру асимметрии $\eta < 0.2$ и значениям постоянных квадрупольного взаимодействия $C(\text{Zn}) = eQU_{zz}/h$: для керамики (2201) $C(\text{Zn}) = +13.3(3)$ МГц, для керамики (2212) $C(\text{Zn}) = +14.5(3)$ МГц (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn , U_{zz} — главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре ^{67}Zn).

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

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

где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП (кристаллический и валентный ГЭП создаются соответственно ионами решетки и несферическими валентными оболочками атома-зонда); γ , R — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

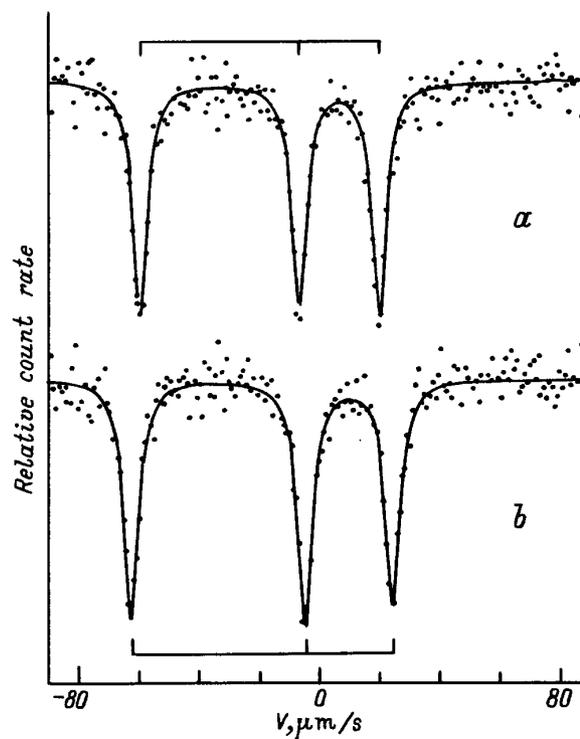


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (a) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (b). Показано положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди.

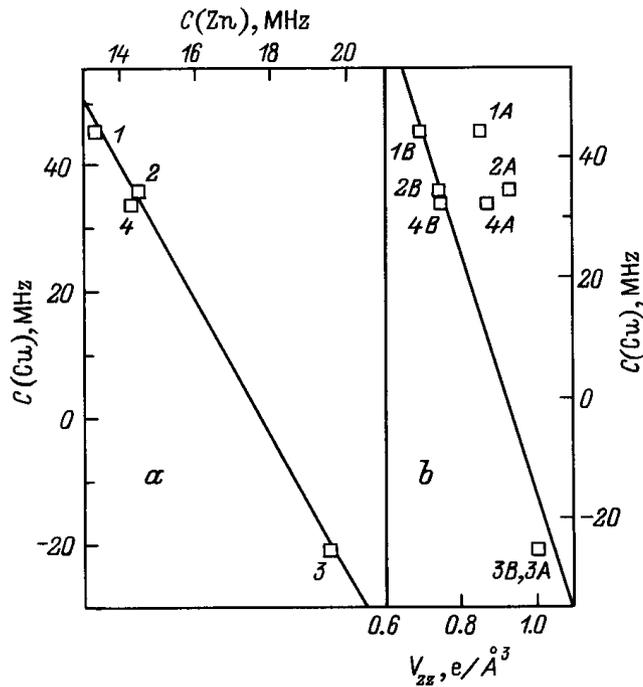


Рис. 2. Диаграммы $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ (a) и $C(\text{Cu})-V_{zz}$ (b) для соединений двухвалентной меди (сплошные линии). Точки отвечают соединениям: 1 — (2201), 2 — (2212), 3 — (2223), узел Cu(1), 4 — (2223), узел Cu(2). Индексы A и B обозначают модели расчета V_{zz} .

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

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

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, удается определить эффективные заряды атомных центров в узлах кристаллической решетки.

Мы провели расчет тензоров кристаллического ГЭП в узлах меди соединений (2201) и (2212), при этом решетки представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток: $\{\text{Tl}_2\}\{\text{Ba}_2\}\{\text{Cu}\}\{\text{O}(1)_2\}\{\text{O}(2)_2\}\{\text{O}(3)_2\}$, $\{\text{Tl}_2\}\{\text{Ba}_2\}\{\text{Ca}\}\{\text{Cu}_2\}\{\text{O}(1)_4\}\{\text{O}(2)_2\}\{\text{O}(3)_2\}$, где атомы O(1) находятся в одной плоскости с атомами меди. При расчетах использовались структурные данные [2,3]. Расчеты выполнены для двух моделей распределения зарядов по узлам решеток (эти модели будут обсуждены далее). Параметр асимметрии тензоров ГЭП для всех моделей оказался равным нулю.

Сопоставление расчетных и экспериментальных величин целесообразно проводить в рамках совместного анализа данных ЭМС на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) и данных ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на изотопе ^{63}Cu . На рис. 2, a приведена диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$, построенная в работе [4] по измеренным с помощью ЯКР ^{63}Cu значениям постоянной квадрупольного вза-

имодействия $C(\text{Cu})$ для зонда ^{63}Cu и по измеренным методом ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) значениям $C(\text{Zn})$ для зонда ^{67}Zn в узлах меди одних и тех же металлооксидов меди. 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.

Возможная причина отклонения от прямой (3) — отличие валентности меди от +2. Дополнительную информацию можно получить из диаграммы $C(\text{Cu})-V_{zz}$, предложенной в [4] (рис. 2, b). По оси абсцисс этой диаграммы отложены рассчитанные главные компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} для позиций меди, в которых методом ЯКР ^{63}Cu измерены $C(\text{Cu})$. Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ описывается выражением

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

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

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. 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 (2201) [5] и (2212) [6] вместе с нашими данными ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) приведены на диаграмме $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ (рис. 2, a). На этом же рисунке приведены данные ЯКР ^{63}Cu [7] и ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) [1] для соединения (2223). Поскольку метод ЯКР не позволяет определять знак $C(\text{Cu})$, мы определили эти знаки по соотношению (3). Видно, что точки для всех соединений удовлетворительно соответствуют соотношению (3), т.е. медь в системах $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ двухвалентна.

Значительно хуже согласие для этих соединений с линейной зависимостью (4) на диаграмме $C(\text{Cu})-V_{zz}$ (рис. 2, b), если расчет V_{zz} проводится в предположении стандартных зарядов атомов (Ti^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , O^{2-}) (модели A). Очевидно, отклонения данных от линейной зависимости (4) следует объяснить несовершенством выбора модели для расчета V_{zz} . Для согласования данных с зависимостью (4) для керамик (2201) и (2223) необходимо локализовать на атомах кислорода, находящихся в плоскости Cu-O, дырки. Для системы (2223) дырки должны быть локализованы на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2). Для исследования керамик дырки могут появиться за счет стабилизации части атомов таллия в одновалентном состоянии. В пользу такого предположения свидетельствуют, в частности, данные ядерного магнитного резонанса ^{205}Tl для соединений (2212) и (2223) [8]. Из рис. 2, b видно, что для моделей B, учитывающих появление дырок на атомах кислорода, наблюдается удовлетворительное согласие с линейной

зависимостью (4) (в моделях B предполагалось, что 10% атомов таллия в соединениях (2201), (2223) и 12.5% в соединении (2212) находятся в одновалентном состоянии, а появляющиеся при этом дырки локализованы в подрешетках упомянутых выше атомов кислорода).

Отметим, что для соединения (2223) имеются другие данные ЯКР ^{63}Cu [9], существенно отличающиеся от уже рассмотренных выше [7]. Это различие объясняется частичным восстановлением атомов меди в образцах, использованных авторами [9] (детально эта проблема рассмотрена нами [1]).

Таким образом, методом ЭМС на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) определены параметры тензора кристаллического ГЭП в узлах меди решеток $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и проведен расчет этих параметров в приближении точечных зарядов. Анализ зависимостей $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ и $C(\text{Cu})-V_{zz}$ показал, что согласование экспериментальных значений параметров тензора ГЭП для решеток (2201) и (2212) с указанными зависимостями может быть осуществлено, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате понижения заряда части атомов таллия, локализируются преимущественно в подрешетке атомов кислорода, находящихся в плоскости $\text{Cu}-\text{O}$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-26216).

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТТ **38**, 8, 2331 (1996).
- [2] K. Yvon, M. Francois. Z. Phys. **B76**, 413 (1989).
- [3] A.W. Hewat, E.A. Hewat, Y. Beyhstetad, H.A. Mook, E.D. Specht. Physica **C152**, 438 (1989).
- [4] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, С.М. Иркаев. ФТТ **37**, 11, 3400 (1995).
- [5] N.E. Alekseevskii, E.G. Nikolaev, A.V. Mitin, E.P. Khlybov, Yu.I. Zhdanov, A.B. Aleksashin, K.N. Mikhailov, S.V. Verkhovskii, V.V. Lavrentjev, E.Yu. Medvedev. Physica **C192**, 147 (1992).
- [6] Yu.I. Zhdanov, B.A. Aleksashin, K.N. Mikhailov, V.V. Lavrentjev, S.V. Verkhovskii, A.Yu. Yakubovskii, V.T. Ozhogin, L.D. Shustov, A.B. Myasoedov. Physica **C183**, 247 (1991).
- [7] 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).
- [8] Ю.И. Жданов, К.Н. Михалев, Б.А. Алексашин, С.В. Верховский, К.А. Окулова, В.И. Воронин, Л.Д. Шустов, А.Ю. Якубовский, А.И. Акимов. СФХТ **3**, 194 (1990).
- [9] T. Oashi, K. Kumagai, H. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono. Physica **C161**, 367 (1989).