

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{133}Ba (^{133}Cs) в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$

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

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

(Поступила в Редакцию 2 октября 1997 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{133}Ba (^{133}Cs) определены параметры тензора градиента электрического поля в узлах меди и бария решеток $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$), а также проведен расчет указанных параметров в приближении точечных зарядов. Согласование экспериментальных и расчетных параметров достигается, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате понижения валентного состояния части атомов таллия, локализуются преимущественно в подрешетке кислорода, находящегося в одной плоскости с атомами меди (для решетки $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ — находящегося в одной плоскости с атомами $\text{Cu}(2)$). Данные ЭМС ^{133}Ba (^{133}Cs) находятся в качественном согласии с предположенными моделями зарядового распределения в решетках $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

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 , поэтому проблема определения зарядовых состояний атомов в этих решетках является актуальной. В настоящей работе для определения зарядов атомов в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (TlBaCaCuO) использована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия (ЭМС) на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{133}Ba (^{133}Cs).

Мессбауэровские источники $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ готовились путем диффузионного легирования образцов $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) ($T_c \approx 120$ К), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) ($T_c \approx 60$ К) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (2201) ($T_c < 4.2$ К) изотопом ^{61}Cu по методике, описанной в [1]. Изотоп ^{133}Ba вводился в состав указанных соединений в процессе их синтеза. Мессбауэровские спектры ^{133}Ba (^{133}Cs) измерялись при 4.2 К с поглотителем $^{133}\text{CsCl}$, а спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) — при 80 К с поглотителем $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$. Типичные спектры приведены на рис. 1, а результаты их обработки сведены в таблице (приводятся величины постоянной квадрупольного взаимодействия для зондов $^{61}\text{Ni}^{2+}$ $C(\text{Ni})$ и $^{133}\text{Cs}^+$ $C(\text{Cs})$, где $C = eQU_{zz}$, eQ — квадрупольный момент ядра-зонда, U_{zz} — главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) на зонде).

Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнский изотоп ^{61}Cu занимает медные узлы решеток, при этом дочерний изотоп ^{61}Ni также оказывается в медных узлах решетки. Поскольку в решетках (2201) и (2212) атомы меди занимают единственную позицию [2,3], ожидалось, что мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) будут отвечать единственному состоянию зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$. Действительно, как видно из рис. 1, а, б, мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) для обеих керамик представляют собой квадрупольные мультиплеты, отвечающие единственному состоянию центра $^{61}\text{Ni}^{2+}$.

Более сложный спектр ожидался для образца (2223). При обработке этого спектра мы воспользовались данными по исследованию соединений (2223) методом ЭМС

^{67}Cu (^{67}Zn) [4]: экспериментальный спектр отвечал суперпозиции трех квадрупольных мультиплетов. Поскольку в решетке (2223) атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции [2], два мультиплета (с отношением площадей под ними 1 : 2) отвечают двум состояниям мессбауэровского зонда, находящегося в позициях $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, а третий мультиплет (его относительная интенсивность составляла ~ 0.8) соответствует зонду в медных узлах дополнительной фазы (2212). С учетом этого была проведена обработка спектра ^{61}Cu (^{61}Ni) соединения (2223). На рис. 1, с показаны квадрупольные мультиплеты, отвечающие центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ решетки (2223), и квадрупольный мультиплет, отвечающий центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах фазы (2212). Положение линий последнего мультиплета задавалось по спектру соединения (2212), а отношение площадей под спектрами выдерживалось как 1 : 2 : 0.8.

Зонд $^{133}\text{Cs}^+$ замещает узлы бария в исследованных соединениях, и, поскольку во всех решетках атомы бария

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{133}Ba (^{133}Cs) соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$

| Соединение | Узел | Зонд | | |
|---|-------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | | $^{61}\text{Ni}^{2+}$ | $^{133}\text{Cs}^+$ | |
| | | $C(\text{Ni}), \text{MHz}$ | $C(\text{Cs}), \text{MHz}$ | $\Gamma, \text{mm/s}$ |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ | Cu | -48(3) | | |
| | Ba | | < 40 | 0.91(1) |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ | Cu | -43(3) | | |
| | Ba | | < 40 | 0.92(1) |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ | Cu(1) | -30(5) | | |
| | Cu(2) | -43(3) | | |
| | Ba | | < 40 | 0.94(1) |

Примечание. $C(\text{Ni}), C(\text{Cs})$ — постоянные квадрупольного взаимодействия для зондов $^{61}\text{Ni}^{2+}$ и $^{133}\text{Cs}^+$ соответственно, Γ — ширина на полувысоте экспериментального спектра ^{133}Ba (^{133}Cs); для всех центров параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta < 0.2$.

занимают единственную позицию [2,3], мессбаэровские спектры ^{133}Ba (^{133}Cs) отвечают единственному состоянию зонда. Экспериментальные спектры представляют собой одиночные линии, ширина Γ которых имеет тенденцию к увеличению по ряду (2201)–(2212)–(2223) (см. таблицу).

Для получения информации о зарядовом распределении в решетках металлооксидов меди мы провели совместный анализ данных ЭМС на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn). В общем случае измеренная величина C представляет собой сумму двух членов

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R_0)W_{zz}, \quad (1)$$

где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП, γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

Для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ ГЭП создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами самого зонда. Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ГЭП создается только ионами решетки. На рис. 2, *a* приведена диаграмма $C(\text{Ni})$ – $C(\text{Zn})$, построенная по измеренным методом ЭМС на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) значениям постоянной квадрупольного взаимодействия для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ $C(\text{Ni})$ и для зонда ^{67}Zn $C(\text{Zn})$ в узлах меди одних и тех же металлооксидов меди [5]. Диаграмма $C(\text{Ni})$ – $C(\text{Zn})$ на рис. 2, *a* представляет собой прямую, что, согласно соотношению (1), означает постоянство

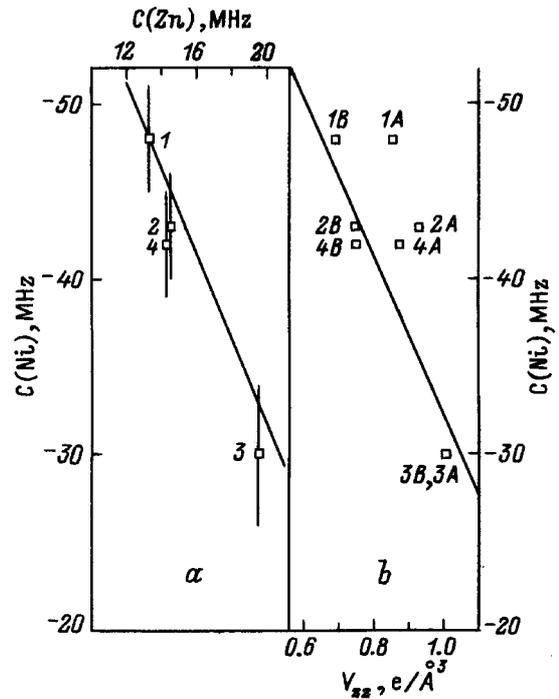


Рис. 2. Диаграммы $C(\text{Ni})$ – $C(\text{Zn})$ (*a*) и $C(\text{Ni})$ – V_{zz} (*b*) для соединений двухвалентной меди (сплошные линии). Точками представлены данные: 1 — Cu в (2201), 2 — Cu в (2212), 3 — Cu(1) в (2223), 4 — Cu(2) в (2223). Индексы A и B обозначают модели расчета V_{zz} .

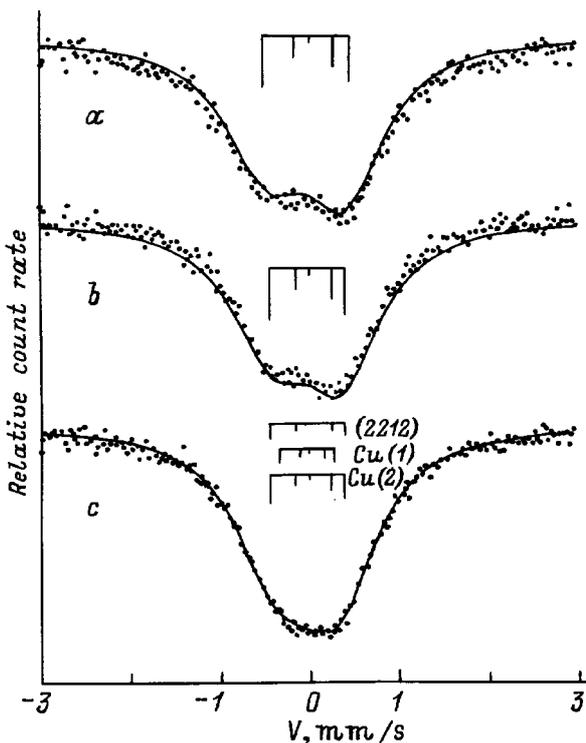
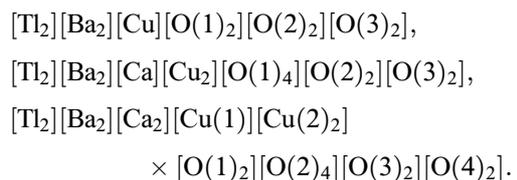


Рис. 1. Мессбаэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) соединений (2201) (*a*), (2212) (*b*) и (2223) (*c*). Показано положение компонент квадрупольных мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди керамик TiBaCasCuO.

валентного вклада в постоянную квадрупольного взаимодействия $C(\text{Ni})$. На рис. 2, *a* нанесены также данные для соединений TiBaCaCuO (величины $C(\text{Zn})$ взяты из [4]); из этого рисунка видно, что имеется хорошее согласие с данными для всех известных металлооксидов меди.

Дополнительную информацию можно получить из диаграммы $C(\text{Ni})$ – V_{zz} (рис. 2, *b*). По оси абсцисс этой диаграммы отложены рассчитанные главные компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} для позиций меди, в которых методом ЭМС ^{61}Cu (^{61}Ni) измерены $C(\text{Ni})$ [5]. Диаграмма $C(\text{Cu})$ – V_{zz} представляет собой прямую, причем возможная причина отклонения от этой прямой — неправильный расчет тензора ГЭП из-за несовершенства выбора зарядов ионов. Поэтому положение точек на диаграммах $C(\text{Ni})$ – $C(\text{Zn})$ и $C(\text{Ni})$ – V_{zz} , отвечающих одинаковой позиции меди, можно использовать для отбора возможных вариантов распределения зарядов в решетках.

Мы провели расчет тензоров кристаллического ГЭП в узлах меди и бария решеток TiBaCaCuO, при этом решетка представлялась в виде суперпозиции нескольких подрешеток



В соединениях (2201) и (2212) атомы O(1) находятся в одной плоскости с атомами меди, а в соединении (2223) атомы O(2) находятся в одной плоскости с атомами Cu(2). При расчетах использовались структурные данные [2,3]. На рис. 2, *b* представлены полученные нами результаты для двух моделей расчета тензора кристаллического ГЭП. Для керамик TiBaCaCuO согласия с линейной зависимостью на диаграмме $C(\text{Ni})-V_{zz}$ не наблюдается, если расчет V_{zz} проводился в предположении стандартных зарядов ионов (Ti^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , O^{2-}) (модели А). Очевидно, отклонения данных для всех соединений TiBaCaCuO от линейной зависимости следует объяснить несовершенством выбора модели для расчета V_{zz} . Согласование данных для систем (2201) и (2223) с линейной зависимостью на рис. 2, *b* может быть достигнуто, если локализовать на атомах кислорода, находящихся в плоскости Cu-O, дырки. Для керамики (2223) дырки должны быть локализованы на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2). Для исследованных керамик дырки могут появиться за счет стабилизации части атомов таллия в одновалентном состоянии [6]. Из рис. 2, *b* видно, что для моделей В, учитывающих появление дырок на атомах кислорода, наблюдается удовлетворительное согласие с линейной зависимостью (в моделях В предполагалось, что 10% атомов таллия в соединениях (2201), (2223) и 12.5% в соединении (2212) находятся в одновалентном состоянии).

Данные ЭМС $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$ не позволяют сделать количественные заключения о параметрах тензора кристаллического ГЭП в узлах бария исследованных соединений. Однако следует подчеркнуть, что малая величина C и тенденция к возрастанию Γ по ряду (2201)–(2212)–(2223), полученная для зонда $^{133}\text{Cs}^+$ в узлах бария, находятся в согласии с рассчитанными для узлов бария величинами V_{zz} (модели В для керамик (2201), (2212) и (2223) дают величины $V_{zz} = 0.01, 0.03$ и $0.07 \text{ e}/\text{\AA}^3$ соответственно).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-16216).

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Ч.С. Саидов, П.П. Серегин, О.К. Щербатюк. ФТТ **34**, 7, 2294 (1992).
- [2] K. Yvon, M. Francois. Z. Phys. **76B**, 413 (1989).
- [3] A.W. Hewat, E.A. Hewat, Y. Beyhstad, H.A.Mook, E.D. Specht. Physica **C152**, 438 (1988).
- [4] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТТ **38**, 8, 2331 (1996).
- [5] F.S. Nasredinov, P.P. Seregin, V.F. Masterov, N.P. Seregin, O.A. Prikhodko, M.A. Sagatov. J. Phys.: Condens. Matter **7**, 2339 (1995).
- [6] Ю.И. Жданов, К.Н. Михалев, Б.А. Алексагин, С.В. Верховский, К.А. Окулова, В.И. Воронин, Л.Д. Шустов, А.Ю. Якубовский, А.И. Акимов. СФХТ **3**, 194 (1990).