

# Валентные состояния атомов меди в металлооксидах меди, определенные по изменению постоянной электронного захвата $^{64}\text{Cu}$

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

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

(Поступила в Редакцию 16 апреля 1998 г.)

Для соединений  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  измерено изменение постоянной электронного захвата изотопа  $^{64}\text{Cu}$ . Сделан вывод о том, что в соединениях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  медь только двухвалентна, тогда как в  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  присутствует одновалентная медь.

При исследовании высокотемпературной сверхпроводимости в металлооксидах меди актуальной проблемой является определение в них валентного состояния атомов меди. В настоящей работе для этой цели используется метод измерения постоянной электронного захвата (ЭЗ) изотопа  $^{64}\text{Cu}$ .

Распад радиоактивных ядер описывается соотношением

$$N = N_0 \exp(-\lambda t),$$

где  $N$  — число ядер в момент времени  $t$ ,  $N_0$  — число ядер в начальный момент времени,  $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$  — постоянная распада,  $T_{1/2}$  — период полураспада.

Экспериментально установлено, что для случая ЭЗ величина  $\lambda$  зависит от валентного состояния радиоактивного атома [1,2]. Изменение вероятности радиоактивного распада принято характеризовать величиной  $\Delta\lambda/\lambda = 2\Delta\lambda/(\lambda_1 + \lambda_2)$ , где  $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ , а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — постоянные распада для радиоактивного изотопа в химических формах 1 и 2. Хотя отсутствует строгая теория, связывающая  $\Delta\lambda/\lambda$  и химические параметры, однако при объяснении указанной экспериментальной зависимости  $\lambda$  от валентного состояния атома учитывается принципиальная роль в определении скорости ЭЗ от электронной плотности на ядре  $|\Psi(0)|^2$ , т.е. в общем случае

$$\Delta\lambda/\lambda \sim [|\Psi(0)_1|^2 - |\Psi(0)_2|^2],$$

где  $|\Psi(0)_1|^2$  и  $|\Psi(0)_2|^2$  — электронные плотности на радиоактивном ядре в соединениях 1 и 2 соответственно [2].

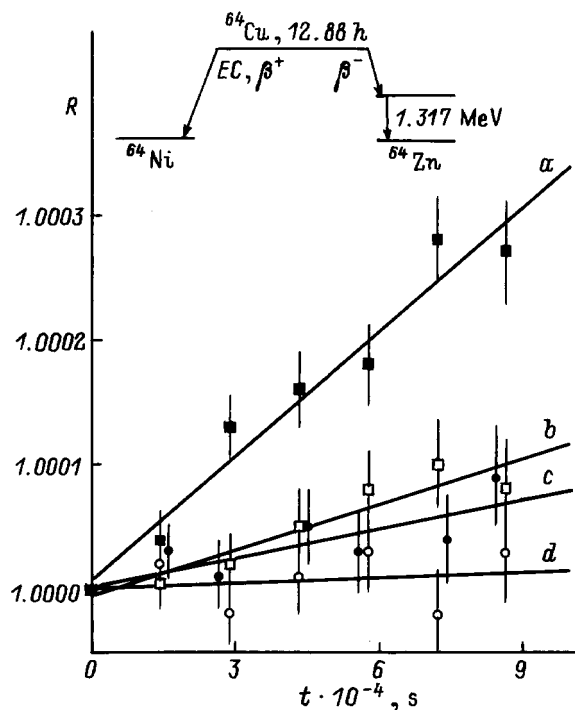
Экспериментальный метод измерения  $\Delta\lambda/\lambda$  обычно заключается в изучении зависимости нормированного отношения  $R$  скоростей счета радиоактивных источников 1 и 2 от времени (квазидифференциальный метод), которая имеет вид

$$R(t) = R(t)/R_0 = \exp(\Delta\lambda t),$$

где  $R_t = C_1/C_2$ , а  $C_1(t) = k\lambda_1 N_{01} \exp(-\lambda_1 t)$ ,  $C_2(t) = k\lambda_2 N_{02} \exp(-\lambda_2 t)$  — скорости счета источников 1 и 2,  $k$  — коэффициент счетности,  $N_{01}$ ,  $N_{02}$  — число ядер в источниках 1 и 2 в начальный момент времени,

$R_0$  — отношение скоростей счета в начальный момент времени.

Для изотопа  $^{64}\text{Cu}$  ( $T_{1/2} = 12.88$  h) реализуются оптимальные условия для измерения  $\Delta\lambda/\lambda$  квазидифференциальным методом. Распад  $^{64}\text{Cu}$  протекает по трем ветвям: ЭЗ (43%),  $\beta^+$  (19%) и  $\beta^-$  (38%) распады (см. врезку на рисунке), причем для этого изотопа накоплен обширный экспериментальный материал по зависимости  $\Delta\lambda/\lambda$  от химического состояния меди [1,2]. В настоящей работе приводятся данные по определению валентного состояния атомов меди в металлооксидах меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) методом измерения постоянной радиоактивного распада  $^{64}\text{Cu}$ .



Зависимости  $R(t)$  для сравниваемых пар источников  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$  (a),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (b),  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4-\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  (c) и  $\text{La}_2\text{CuO}_4-\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$  (d). На врезке показана схема распада  $^{64}\text{Cu}$ .

Величины  $\Delta\lambda/\lambda$  (относительно CuO) для металлоксидов меди

Соединение	$(\Delta\lambda/\lambda) \cdot 10^4$
Cu <sub>2</sub> O	2.3(1)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	-0.05(10)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	0.7(1)
Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	0.06(10)
Nd <sub>1.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> CuO <sub>4</sub>	0.5(1)
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	-0.02(10)
La <sub>1.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CuO <sub>4</sub>	0.07(10)
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.05(10)
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.04(10)

Измерение скоростей счета радиоактивных источников проводилось при комнатной температуре по сопутствующему аннигиляционному 511 keV излучению. Использовался фотоэлектронный умножитель и кристалл NaI(Tl) (размером 76 × 76 mm) с колодцем (размером 40 × 20 mm). Исследуемый образец помещался в центре колодца. В амплитудном спектре вырезался фотопик 511 keV, причем уровни дискриминации выбирались такими, чтобы влияние дрейфа аппаратуры на скорость счета было минимальным. Для контроля за стабильностью установки измерение счетности двух измеряемых образцов проводилось попеременно через 240 s. Для сохранения режима работы ФЭУ в период смены излучателей над детектором помещалась "загрузка" <sup>64</sup>Cu той же активности. Радиоактивные источники готовились методом диффузионного легирования готовых соединений изотопом <sup>64</sup>Cu.

На рисунке, *a-d* приведены типичные зависимости  $R(t)$  для сравниваемых пар источников CuO–Cu<sub>2</sub>O, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>–Nd<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> и La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>–La<sub>1.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CuO<sub>4</sub>, а в таблице сведены результаты измерений  $\Delta\lambda/\lambda$  для всех исследованных соединений относительно CuO. Из таблицы и рисунка видно, что максимальное значение  $\Delta\lambda/\lambda$  обнаруживается для пары источников CuO–Cu<sub>2</sub>O. Этот факт находит очевидное объяснение: в указанных соединениях реализуются два характерных валентных состояния меди с электронными конфигурациями  $3d^9$  (Cu<sup>2+</sup>) и  $3d^{10}$  (Cu<sup>+</sup>), причем переход от конфигурации  $3d^9$  к  $3d^{10}$  сопровождается уменьшением  $|\Psi(0)|^2$  и как результат уменьшением скорости радиоактивного распада <sup>64</sup>Cu.

При сравнении пар источников YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>–Nd<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> также наблюдается очевидное уменьшение  $\lambda$  при переходе от YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> к YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (см. рисунок, *b*) и от Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> к Nd<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> (см. рисунок, *c*), хотя в этих случаях уменьшение  $\lambda$  не столь значительно, как это было для пары CuO–Cu<sub>2</sub>O, (см. таблицу). Иными словами, если в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> медь двухвалентна (относительно CuO  $\Delta\lambda/\lambda = 0.0(1) \cdot 10^{-4}$ ), то в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и Nd<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> часть атомов меди находится в одновалентном состоянии. Если пренебречь эффектами ковалентности химической связи и считать,

что доля одновалентной меди пропорциональна  $\Delta\lambda/\lambda$ , то в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ~ 30%, а в Nd<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> ~ 20% меди находится в одновалентном состоянии.

Наконец, при сравнении пар источников La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>–La<sub>1.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CuO<sub>4</sub> (см. рисунок, *d*), CuO–Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и CuO–Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (см. таблицу) в пределах погрешности не наблюдается изменения величины  $\lambda$  относительно CuO. Иными словами, в этих соединениях медь двухвалентна.

Отметим, что полученные нами выводы о валентном состоянии меди в изученных металлоксидах меди находятся в согласии с данными фотоэлектронной спектроскопии для CuO, Cu<sub>2</sub>O [3], YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> [4], Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> [5], La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> [6], Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [7], Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [8], а также с результатами по определению эффективных зарядов атомов в указанных соединениях методом мессбауэровской спектроскопии [9,10].

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

## Список литературы

- [1] A.G. Maddock. *Radiochim. Acta* **70–71**, 323 (1995).
- [2] К.В. Макарюнас. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 1, 18 (1983).
- [3] J. Ghijsen, L.N. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk. *Phys. Rev.* **B38**, 16, 11 322 (1988).
- [4] H. Verweij. *Solid State Commun.* **64**, 9, 1213 (1987).
- [5] Y. Hwu, M. Marsi, A. Terrasi, D. Rioux, Y. Chang, J.T. McKinley, M. Onellion, G. Margaritondo, M. Capozzi, C. Quaresima, A. Campo, C. Ottaviani, P. Perfetti, N.G. Stoffel, E. Wang. *Phys. Rev.* **B43**, 4, 3678 (1991).
- [6] G. Jasiolek, A. Pajczkowska, P. Przyslupski. *Z. Phys.* **B72**, 1, 7 (1988).
- [7] I.Z. Kostadinov, V.G. Hadjiev, J. Tihov, M. Mateev, M. Mikhov, O. Petrov, V. Popov, E. Dinolova, Ts. Zheleva, G. Tyuliev, V. Kojouharov. *Physica* **C156**, 427 (1988).
- [8] F.U. Hillebrecht, J. Fraxedas, L. Ley, H.J. Trodahl, J. Zaanen, W. Braun, M. Mast, H. Petersen, M. Achabile, L.C. Bourne, P. Pinsukanjana, A. Zettl. *Phys. Rev.* **B39**, 1, 236 (1989).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин. *ФТТ* **37**, 5, 1265 (1995).
- [10] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ФТТ* **39**, 10, 1750 (1997).