

Изучение ядерного сверхтонкого взаимодействия в узлах меди решеток высокотемпературных сверхпроводников методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$

© С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин*, А.В. Давыдов**

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

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 30 октября 2003 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ определены постоянная квадрупольного взаимодействия $C(\text{Ni})$ и магнитная индукция $B(\text{Ni})$ для зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди в соединениях Cu_2O , CuO , $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$). Для соединений, содержащих двухвалентную медь, обнаружены линейные зависимости $C(\text{Ni})-C(\text{Cu})$ и $B(\text{Ni})-B(\text{Cu})$ ($C(\text{Cu})$ и $B(\text{Cu})$ — постоянная квадрупольного взаимодействия и магнитная индукция для зонда ^{63}Cu , определенные методом ядерного магнитного резонанса), что интерпретируется как доказательство двухвалентности меди. Отклонение от прямой $C(\text{Ni})-C(\text{Cu})$ точек, отвечающих узлам $\text{Cu}(1)$ в $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, объясняется либо отличием валентности меди от +2 (в соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$), либо различной ориентацией главных осей суммарного и валентного градиента электрического поля (в соединениях $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306).

Мессбауэровская спектроскопия широко используется для изучения ядерного квадрупольного взаимодействия в решетках высокотемпературных сверхпроводников; сравнение экспериментально определенных и расчетных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) позволяет в принципе установить пространственное распределение электронных дефектов и эффективные заряды атомов [1].

Наибольший интерес такие исследования представляют, если мессбауэровский зонд находится в узлах меди, и именно поэтому был предложен и реализован вариант эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ [2]. Однако в силу ряда экспериментальных причин определение параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в магнитоупорядоченных решетках с использованием методики мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ не было успешным [2]. В настоящей работе для исследования ядерного сверхтонкого взаимодействия в узлах меди решеток Cu_2O , CuO , $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0$ и 0.15), $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) используется ЭМС на изотопе $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$: мессбауэровский зонд $^{61}\text{Ni}^{2+}$, образующийся после распада ^{61}Cu , локализован в узлах меди, а ядерные и атомные параметры зонда удобны для определения параметров комбинированного сверхтонкого взаимодействия в этих узлах [3]. Квадрупольное расщепление мессбауэровского спектра ^{61}Ni приводит к появлению пяти компонент с отношением интенсивностей 10:8:1:6:9, в магнитном поле вырождение ядерных уровней ^{61}Ni снимается пол-

ностью и мессбауэровский спектр ^{61}Ni представляет собой наложение двенадцати линий с теоретическим отношением интенсивностей 10:4:1:6:6:3:3:6:6:1:4:10.

Образцы готовились методом спекания соответствующих оксидов, их однофазность контролировалась с помощью рентгеноструктурного анализа. Все исходные образцы были однофазными. Для соединений $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ при $x = 0.1, 0.15, 0.20, 0.30$ получены $T_c = 25, 37, 27$ и < 4.2 К. Для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ состав с $x = 0$ не переходил в сверхпроводящее состояние вплоть до 4.2 К, а для состава с $x = 0.15$ получено значение $T_c = 22$ К. Для $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ получено $T_c = 90$ К, а для соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ величины T_c находились в пределах от 83 до 90 К. Образцы $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ не переходили в сверхпроводящее состояние вплоть до 4.2 К. Мессбауэровские источники создавались методом диффузии короткоживущего изотопа ^{61}Cu в готовую керамику при температурах 773–923 К в течение 2 h в атмосфере кислорода. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин T_c . Для регистрации экспериментального спектра использовалось от четырех до шести образцов. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ снимались на промышленном спектрометре при 80 К, поглотителем служил сплав $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$.

Для сравнения возможностей ЭМС на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ на рис. 1 и 2 приведены спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ соединений $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (мессбауэровские источники $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ готовились легированием указанных соединений радио-

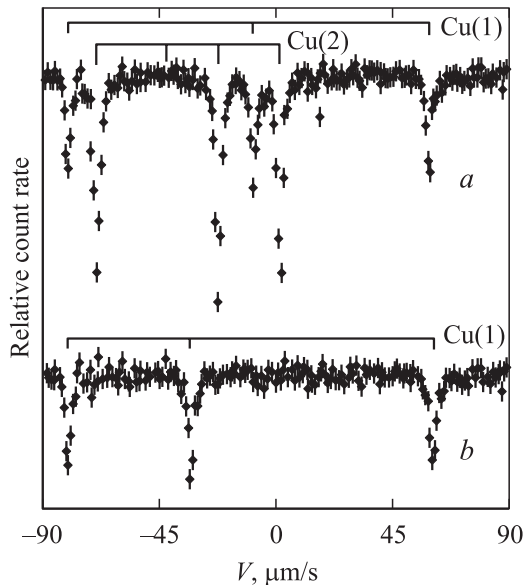


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (b) при 4.2 К. Показано положение компонент квадрупольных триплетов для узлов Cu(1) и Cu(2).

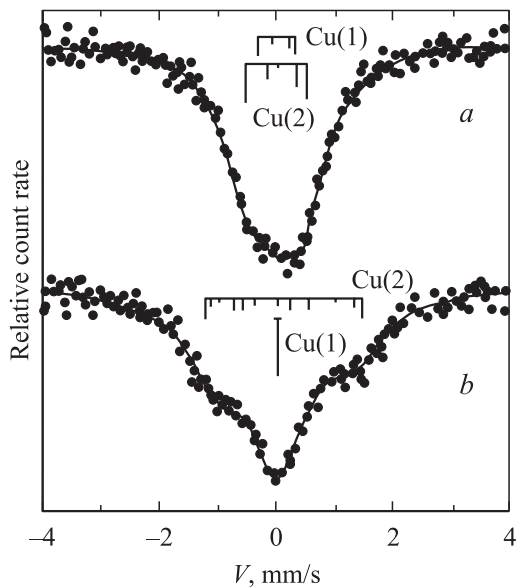


Рис. 2. Мессбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (b) при 80 К. Показано положение компонент квадрупольных и зеемановских мультиплетов для узлов Cu(1) и Cu(2).

активным изотопом ^{67}Cu методом диффузии, поглотителем при измерении спектров $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ служил ^{67}ZnS , спектры регистрировались при 4.2 К). В кристаллическом поле, симметрия которого ниже кубической, мессбауэровский спектр расщепляется на три компонента одинаковой интенсивности. Как видно из рис. 1, спектр $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представля-

ет собой наложение двух квадрупольных триплетов с отношением интенсивностей 1:2. Исходя из рентгеноструктурных данных менее интенсивный триплет следует отнести к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), а более интенсивный триплет — к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(2). Спектр $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ представляет собой квадрупольный триплет, хотя в структуре этого соединения медь также находится в двух структурно-неэквивалентных позициях. Экспериментальный спектр относится к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), тогда как спектр от центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(2) расщеплен за счет магнитного взаимодействия и не проявляется в экспериментальном спектре (для его наблюдения необходимы большие доплеровские скорости, что недостижимо на использованном нами спектрометре).

Однако, как видно из рис. 2, оба состояния меди в решетках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ проявляются в спектрах $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$. Спектр соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов, причем (исходя из относительной интенсивности составляющих спектров) спектр с меньшей величиной eQU_{zz} следует отнести к центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu(1), а спектр с большей величиной eQU_{zz} — к центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu(2). Для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ подрешетка Cu(2) магнитоупорядочена, и поэтому спектр данного образца следует рассматривать как суперпозицию магнитного мультиплета (центры $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu(2)) и уширенного синглета (центры $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu(1)).

Полученные параметры ядерного сверхтонкого взаимодействия для зонда ^{61}Ni (постоянная квадрупольного взаимодействия $C(\text{Ni})$ и магнитная индукция $B(\text{Ni})$) представлены на рис. 3 и 4.

Постоянная квадрупольного взаимодействия $C(\text{Cu})$ измерена для зонда ^{63}Cu в металлооксидах меди методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4–11], и может быть установлена корреляция между данными ЭМС $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ и ЯМР ^{63}Cu . На рис. 3 приведена диаграмма $|C(\text{Ni})| - |C(\text{Cu})|$ для соединений двухвалентной меди (La_2CuO_4 , $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, Nd_2CuO_4 , $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, CuO). Видно, что экспериментальные точки ложатся на прямую. При объяснении этой линейной зависимости следует иметь в виду, что для центров Ni^{2+} и Cu^{2+} ГЭП на ядрах создается как ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП), так и несферической валентной оболочкой самого иона (валентный ГЭП), так что для постоянной квадрупольного взаимодействия зонда можно записать

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

где eQ — квадрупольный момент ядра-зонда; V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров кристаллического и валентного ГЭП соответственно; γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера для используемого зонда.

Линейная зависимость на диаграмме $|C(\text{Ni})| - |C(\text{Cu})|$ является следствием линейных зависимостей $C(\text{Ni}) - V_{zz}$

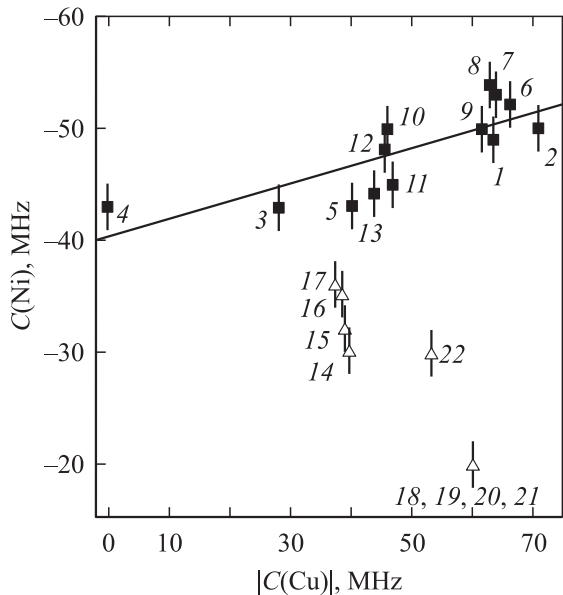


Рис. 3. Диаграмма $|C(\text{Ni})| - |C(\text{Cu})|$. 1 — La_2CuO_4 [4], 2 — $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [5], 3 — Nd_2CuO_4 [6], 4 — $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ [6], 5 — CuO [4], 6 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7], 7 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7], 8 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [8], 9 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7], 10 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [7], 11 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [9], 12 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [10], 13 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [9], 14 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9], 15 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9], 16 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [8], 17 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9], 18 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [9], 19 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [9], 20 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [10], 21 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [9], 22 — Cu_2O [11]. Прямая линия получена методом наименьших квадратов и проведена через точки 1–13, отвечающие двухвалентной меди. Ссылки относятся к данным ЯМР ^{63}Cu .

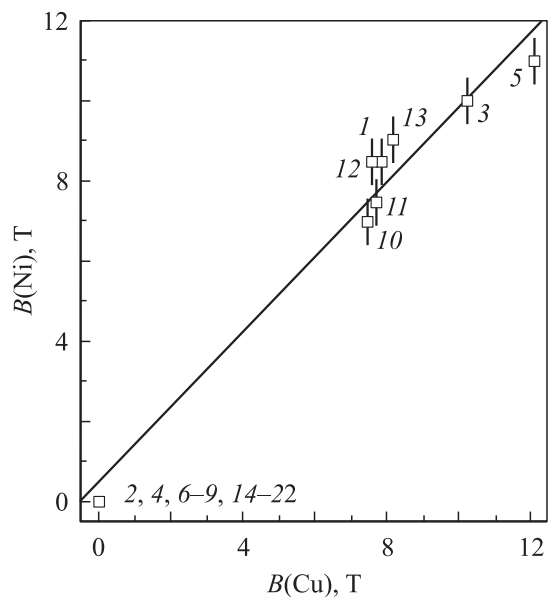


Рис. 4. Диаграмма $B(\text{Ni}) - B(\text{Cu})$. Пояснения для точек приведены в подписи к рис. 3. Прямая линия получена методом наименьших квадратов и проведена через все точки.

и $C(\text{Cu}) - V_{zz}$, которые наблюдались в [12] для соединений двухвалентной меди. Поскольку данные для узлов $\text{Cu}(2)$ в соединениях $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ложатся на описанную выше прямую, можно сделать вывод, что медь в указанных узлах находится в двухвалентном состоянии.

Из рис. 3 видно, что точки для узлов меди в Cu_2O и для узлов $\text{Cu}(1)$ в $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ отклоняются от линейной зависимости. Существуют две причины такого отклонения: отличие валентности меди от +2 и различные ориентации осей суммарного и валентного ГЭП для зондов $^{61}\text{Ni}^{2+}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$. Первая причина действует для узлов $\text{Cu}(1)$ в соединениях $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и для узлов меди в Cu_2O (медь в Cu_2O и в позициях $\text{Cu}(1)$ решеток $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ одновалентна), а вторая — для узлов $\text{Cu}(1)$ в соединениях $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (по крайней мере, для узлов $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ известно, что ось z тензора суммарного ГЭП направлена по кристаллографической оси b , тогда как ось z кристаллического ГЭП — по кристаллографической оси a [13]).

Магнитная индукция в узлах меди $B(\text{Cu})$ измерена для зонда ^{63}Cu в металлооксидах меди методом ЯМР [4–11]. Как видно из рис. 4, наблюдается линейная зависимость между данными ЭМС $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ и ЯМР ^{63}Cu для всех исследованных соединений. Очевидно, что это является следствием вхождения зонда в узлы меди кристаллических решеток.

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин. ФТТ **37**, 5, 1265 (1995).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. Ядер. физика. Ядра **58**, 9, 1554 (1995).
- [3] F.S. Nasredinov, P.P. Seregin, V.F. Masterov, N.P. Seregin, O.A. Prikhodko, M.A. Sagatov. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 11, 2339 (1995).
- [4] T. Tsuda, T. Shimizu, H. Yasuoka, K. Kishio, K. Kitazawa. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 9, 2908 (1988).
- [5] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 7, 2351 (1991); S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G.-q. Zheng, K. Asayama. J. Phys. Soc. Jap. **63**, 2, 700 (1994).
- [6] K. Kumagai, M. Abe, S. Tanaka, Y. Maeno, T. Fujita. J. Magn. Mater. **90/91**, 675 (1990).
- [7] M. Itoh, K. Karashima, M. Kyogoku, I. Aoki. Physica C **160**, 1, 177 (1989).
- [8] C.H. Pennington, D.J. Durand, C.P. Slichter, J.P. Rice, E.D. Bukowski, D.M. Ginsberg. Phys. Rev. B **39**, 4, 2902 (1989).
- [9] T. Takatsuka, K.-i. Kumagai, H. Nakajima, A. Yamanaka. Physica C **185/189**, 1071 (1991).
- [10] H. Yasuoka, T. Shimizu, T. Imai, S. Sasaki, Y. Ueda, K. Kosuge. Hyperfine Interactions **49**, 1, 167 (1989).
- [11] H. Kruger, U. Meyer-Berkhout. Z. Phys. **132**, 1, 171 (1952).
- [12] P.P. Seregin, V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, N.P. Seregin. Phys. Stat. Sol. (b) **201**, 1, 269 (1997).
- [13] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТТ **39**, 12, 2118 (1997).