

05.5

Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди диэлектрических и сверхпроводящих металлооксидов меди

© Е.И. Теруков^{1,2}, А.В. Марченко³, А.А. Лужков³, П.П. Серегин^{3,¶}, К.Б. Шахович³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия³ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 июля 2020 г.

Принято к публикации 1 августа 2020 г.

Методом мессбаэровской спектроскопии на изотопах $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ показано, что для диэлектрических металлооксидов двухвалентной меди наблюдается комбинированное квадрупольное и зеемановское взаимодействие ядер ^{61}Ni с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлооксидов обнаружено только квадрупольное взаимодействие ядер ^{61}Ni . Для всех металлооксидов найден одинаковый по величине валентный вклад в тензор градиента электрического поля на ядрах $^{61}\text{Ni}^{2+}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, эмиссионная мессбаэровская спектроскопия, ЯМР, тензор градиента электрического поля.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50199.18037

Значительная часть высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе металлооксидов меди была получена из антиферромагнитных соединений типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [1], La_2CuO_4 [2], Nd_2CuO_4 [3], Ca_2CuO_2 [4], SrCuO_2 [5], $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [6] и $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [7] путем гетеро-валентного замещения (например, переход от La_2CuO_4 к $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) или изменения степени окисления атомов меди (например, переход от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). Все эти соединения представляют интерес в плане изучения возможной связи между магнетизмом и сверхпроводимостью.

Мессбаэровская спектроскопия широко используется для изучения ВТСП на основе металлооксидов меди [8]. В частности, для исследования комбинированного магнитного и электрического квадрупольного взаимодействия в узлах меди решеток ВТСП целесообразно использовать эмиссионную мессбаэровскую спектроскопию на изотопах $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$, поскольку в этом случае зонд $^{61}\text{Ni}^{2+}$, образующийся после радиоактивного распада ^{61}Cu , оказывается в узлах меди. В настоящей работе метод эмиссионной мессбаэровской спектроскопии на изотопах $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ используется для исследования сверхпроводящих и диэлектрических соединений $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, SrCuO_2 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Поликристаллические образцы готовились по методикам, описанным в [1–7]. Однофазность образцов контролировалась рентгенофазовым анализом. Критические температуры для сверхпроводящих образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ были равны 78, 37 и 22 К соответственно. Мессбаэровские источники готовились методом диффузии изотопа ^{61}Cu в готовую керамику при температурах 500–650°С.

Мессбаэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ регистрировались при 80 К на спектрометре SM 4201 TerLab. Стандартным поглотителем служил сплав $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$. Экспериментальные мессбаэровские спектры исследованных соединений представляют собой плохо разрешенные мультиплеты (рис. 1).

Для сверхпроводящих соединений следовало ожидать взаимодействия квадрупольного момента ядер ^{61}Ni с тензором градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди, и поэтому экспериментальные спектры представляют собой плохо разрешенные квадрупольные квинтеты. Поскольку диэлектрические соединения представляют собой антиферромагнетики с высокими значениями температуры Нееля (~ 250 – 260 К для La_2CuO_4 [2,9,10], Nd_2CuO_4 [3,9,11], SrCuO_2 [5], $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [6,9] и $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [7,9], ~ 418 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [1,12] и ~ 540 К для Ca_2CuO_2 [4,13]), тонкую структуру их мессбаэровских спектров в области температур ниже 200 К следует рассматривать как результат проявления эффектов комбинированного зеемановского и квадрупольного взаимодействия ядер ^{61}Ni с локальными полями.

В случае комбинированного магнитного и электрического взаимодействия собственные значения гамильтониана для каждого (основного и возбужденного) уровня ^{61}Ni могут быть найдены из соотношения

$$E_m^I = mgH + [eQU_{zz}/4I(2I - 1)] \times [3m^2 - I(I + 1)] [(3 \cos^2 \theta - 1)/2]. \quad (1)$$

Здесь I — спин ядра, Q — квадрупольный момент ядра, H — магнитное поле на ядре, U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре, θ — угол между

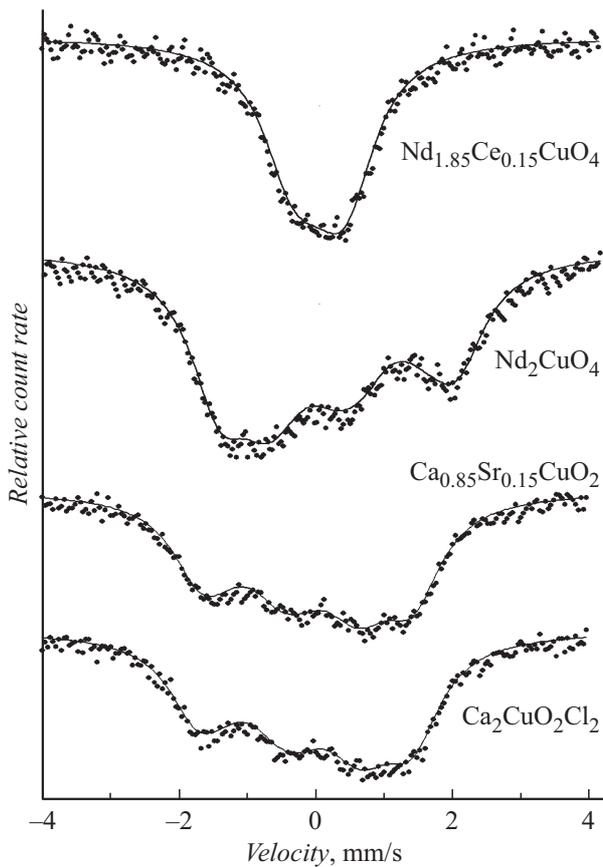


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ сверхпроводящей керамики $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и диэлектрических керамик Nd_2CuO_4 , $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ и $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Сплошной линией показан расчетный спектр.

главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля, m — магнитное квантовое число, g — гидромагнитное отношение (для ядра ^{61}Ni в основном состоянии $g = -0.070083 \text{ mm}/(\text{s} \cdot \text{T})$, в возбужденном состоянии $g_{ex} = 0.0268 \text{ mm}/(\text{s} \cdot \text{T})$ [8]). Расчетный спектр подгонялся к экспериментальному методом наименьших квадратов. Подгоночными параметрами были параметры гамильтониана H и $U_{zz}[(3 \cos^2 \theta - 1)/2]$, общие для обоих ядерных уровней, а также интенсивности линий. При этом множитель $(3 \cos^2 \theta - 1)/2$ был принят нами равным единице, поскольку главный вклад в ГЭП вносят валентные d -электроны зондов и для них z -ось тензора направлена вдоль спина, который в свою очередь ориентирован вдоль магнитного поля. Согласие расчетного и экспериментального спектров оценивалось по критерию χ^2 .

В результате обработки мессбауэровских спектров были получены величины постоянной квадрупольного взаимодействия $C_{\text{Ni}} = eQ^{61}U_{zz}$, напряженности магнитного поля H , угла θ между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля и параметра асимметрии тензора ГЭП $\eta = (U_{yy} - U_{xx})/U_{zz}$, где x, y, z — главные оси тензора ГЭП на ядре-зонде, U_{xx}, U_{yy} ,

U_{zz} — компоненты диагонализированного тензора ГЭП, Q^{61} — квадрупольный момент ядра ^{61}Ni в основном состоянии. Для всех изученных соединений получено $\eta = 0$, для всех антиферромагнитных соединений $\theta = 0^\circ$ и величины H находились в пределах от 8.5 до 10.0 Т. Полученные значения C_{Ni} представлены на рис. 2, а.

Для центров $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и замещающих их центров $^{61}\text{Ni}^{2+}$ тензор ГЭП на ядре-зонде создается ионами кристаллической решетки (тензор решеточного ГЭП) и несферической валентной оболочки атома-зонда (тензор валентного ГЭП), причем, когда ориентация главных осей всех тензоров совпадает, имеем

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R)W_{zz}, \quad (2)$$

где eQ — квадрупольные моменты ядер ^{61}Ni или ^{63}Cu , U_{zz}, V_{zz}, W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, решеточного и валентного ГЭП для зонда, а γ и R — коэффициенты Штернхеймера для зонда.

Расчет параметров тензора решеточного ГЭП проводился в рамках модели точечных зарядов, а параметры элементарной ячейки для исследованных соединений были взяты из работ [14–17]. Для диэлектрических оксидов заряды атомов считались равными их традиционной валентности, а для сверхпроводящих оксидов выбор моделей основывался на данных [13]. Для всех соединений тензоры решеточных ГЭП в узлах меди оказались диагональными в кристаллографических осях,

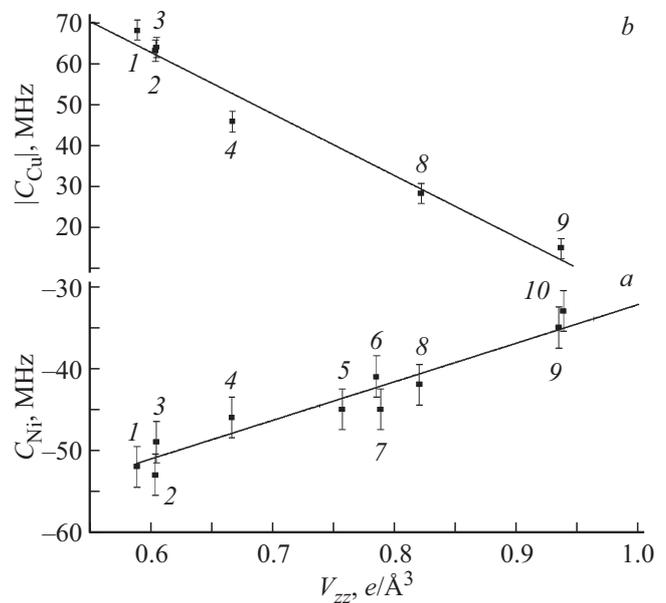


Рис. 2. Зависимости постоянной квадрупольного взаимодействия для центров ^{61}Ni в узлах меди C_{Ni} (а) и для центров ^{63}Cu в узлах меди $|C_{\text{Cu}}|$ (б) от главной компоненты V_{zz} тензора решеточного ГЭП в этих узлах. Данные для $|C_{\text{Cu}}|$ взяты из работ [18–20]. Обозначения узлов меди в решетках: 1 — $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, 2 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, 3 — La_2CuO_4 , 4 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, 5 — $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 6 — $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 7 — $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, 8 — Nd_2CuO_4 , 9 — SrCuO_2 , 10 — $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$.

$\eta = 0$ и главные оси тензоров направлены по кристаллографической оси c .

На рис. 2, *a* приведена зависимость C_{Ni} для центров $^{61}Ni^{2+}$ в узлах меди от V_{zz} в этих узлах для всех исследованных соединений. Зависимость на рис. 2, *a* линейна и определяется соотношением

$$C_{Ni} = 49V_{zz} - 81 \quad (3)$$

(здесь и далее величины C_{Ni} приводятся в МГц, а V_{zz} — в $e/\text{Å}^3$).

Из соотношения (2) следует, что линейная зависимость (3) является следствием одинаковой величины валентной составляющей в ГЭП для зонда Ni^{2+} в узлах двухвалентной меди $eQ^{61}(1-R)W_{zz} = -81(2)$ МГц. Соотношение (3) свидетельствует также о противоположных знаках валентного и решеточного вкладов в формуле (2) для центров Ni^{2+} и выполнении соотношения $|(1-R)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$ для этих центров.

Для сравнения на рис. 2, *b* приведена зависимость абсолютной величины постоянной квадрупольного взаимодействия для центров $^{63}Cu^{2+}$ ($C_{Cu} = eQ^{63}U_{zz}$, где Q^{63} — квадрупольный момент ядра ^{63}Cu) в узлах меди от значения V_{zz} в этих узлах. При построении этой зависимости использовались данные ядерного магнитного резонанса на изотопе ^{63}Cu [18–20]. Видно, что зависимость на рис. 2, *b* линейна и определяется соотношением

$$|C_{Cu}| = -150V_{zz} + 153. \quad (4)$$

Из соотношения (2) следует, что линейная зависимость (4) является следствием одинаковой величины валентной составляющей в тензоре ГЭП для зонда Cu^{2+} в металлооксидах двухвалентной меди $eQ^{63}(1-R)W_{zz} = 153(2)$ МГц. Соотношение (4) также свидетельствует о противоположных знаках валентного и решеточного вкладов в формуле (2) для центров Cu^{2+} и выполнении соотношения $|(1-R)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$ для этих центров.

Таким образом, для диэлектрических металлооксидов двухвалентной меди обнаружено комбинированное электрическое и магнитное взаимодействие ядер ^{61}Ni с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлооксидов спектры соответствуют взаимодействию квадрупольного момента ядер ^{61}Ni с тензором ГЭП. Для всех металлооксидов меди наблюдаются линейные зависимости постоянных квадрупольного взаимодействия на ядрах ^{61}Ni и ^{63}Cu от расчетных значений главной компоненты тензора решеточного ГЭП в узлах меди. Этот факт объясняется тем, что для зондов $^{61}Ni^{2+}$ и $^{63}Cu^{2+}$ величина вклада валентной составляющей в суммарный тензор ГЭП не зависит от состава металлооксида.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Khan M.Z., Malmivirta M., Zhao Y., Wu X., Jha R., Awana V.P.S., Huhtinen H., Paturi P. // *Physica C*. 2018. V. 555. P. 15–23.
- [2] Sukumar M., Kennedy L., Vijaya J., Al-Najar B., Bououdina M. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 18113.
- [3] Horio M., Krockenberger Y., Yamamoto K., Yokoyama Y., Takubo K., Hirata Y., Sakamoto S., Koshiishi K., Yasui A. // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 120. P. 257001.
- [4] Di Castro D., Ridolfi F., Aruta C., Tebano A., Yang N., Balestrino G. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. P. 147001.
- [5] Bounoua D., Saint-Martin R., Petit S., Bourdarot F. // *Physica B*. 2018. V. 536. P. 323–326.
- [6] Lebert B.W., Dean M.P.M., Nicolaou A., Pellicciari J., Dantz M., Schmitt T., Yu R. // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95. P. 155110.
- [7] Petersen J.C., Farahani A., Sahota D.G., Liang R., Dodge J.S. // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 115133.
- [8] Seregin N., Marchenko A., Seregin P. Emission Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors. Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2015. 325 p.
- [9] Hechel D., Felner I. // *Physica C*. 1994. V. 235–240. P. 1601–1602.
- [10] Keimer B., Aharony A., Auerbach A., Bieganeu R.J., Cassanho A., Endoh Y., Erwin R.W., Kastner M.A., Shirane G. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 7430–7435.
- [11] Matsuda M., Yamada K., Kakurai K., Kadowaki H., Thurston T.R., Endoh Y., Hidaka Y., Birgeneau R.J., Kastner M.A., Gehring P., Moudden A.H., Shirane G. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 10098–10107.
- [12] Petigrand D., Collin G. // *Physica C*. 1988. V. 153–155. P. 192–193.
- [13] Vaknin D., Caignol E., Davies P.K., Fischer J.E., Johnston D.C., Goshorn D.P. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 9122–9125.
- [14] Siegrist T., Zahurak S.M., Murphy D.W., Roth R.S. // *Nature*. 1988. V. 334. P. 231–232.
- [15] Yvon K., Francois M. // *Z. Phys. D*. 1989. V. 76. P. 413–444.
- [16] Zhou X., Wu F., Yin D., Liu W., Dong C., Li J., Zhu W., Jia S., Yao Y., Zhao Z. // *Physica C*. 1994. V. 233. P. 311–320.
- [17] Haas H., Correia J.G. // *Hyperfine Interact.* 2007. V. 176. P. 9–13.
- [18] Takatsuka T., Kumagai K., Nakajima H., Yamanaka A. // *Physica C*. 1991. V. 185–189. P. 1071–1072.
- [19] Yoshinari Y., Yasuoka H., Shimizu T., Takagi H., Tokura Y., Uchida S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1990. V. 59. P. 36–39.
- [20] Shimizu T. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1993. V. 62. P. 772–778.