

УДК 539.26: 546.683: 541.5

©1994

ВАЛЕНТНОСТЬ И ЗАРЯД ТАЛЛИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$

Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов, М.Б.Тржасковская, А.В.Тюнис,
В.А.Шабуров

Экспериментально измерены смещения рентгеновской $K_{\alpha 2}$ -линии Tl в ВТСП-керамике $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, а также в его одновалентном и трехвалентном стандартах TlCl и Tl_2O_3 . Показано, что Tl трехвалентен в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ и, следовательно, атомы Tl не принимают непосредственного участия в создании зарядовых носителей. Из сопоставления экспериментальных смещений и теоретических, рассчитанных в рамках различных модификаций метода Хартри-Фока, определены заряд на атоме (\bar{q}) и ионность (i) Tl в исследованных соединениях: $\bar{q} = 0.9$, $i = 0.9$ — для TlCl; $\bar{q} = 1.5$, $i = 0.5$ — для Tl_2O_3 и $\bar{q} = 1.8$, $i = 0.6$ — для $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Сделано заключение, что химическое состояние Tl в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ подобно таковому для Bi в $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.5}Cu_{3.5}O_8$.

Химическое состояние элементов, входящих в состав ВТСП-керамик (т.е. их валентность, ионность заряд на атоме), является одним из факторов, определяющих их электрические, том числе и сверхпроводящие, свойства. Особенно это относится к элементам с переменной валентностью, к числу которых принадлежит и Tl, который в ионных соединениях может принимать валентность 1 и 3. Если Tl в Tl-содержащих ВТСП-керамиках проявляет переменную валентность, то он может непосредственно участвовать в создании оптимальной концентрации зарядовых носителей (а следовательно, и оптимальной T_c) за счет зарядового переноса от Tl-Q-слоев к Cu-O-слоям ($Tl^{3+} + (Cu-O)^0 \rightarrow Tl^{(3-\delta)+} + (Cu-O)^{\delta+}$), уменьшая при этом состояние окисления иона Tl^+ и приводя к образованию дырок в Cu-O-слоях.

Валентность Tl в Tl-содержащих ВТСП-керамиках определялась в работах нескольких групп [1-4] методом фотоэлектронной спектроскопии. Измерялась энергия связи $4f$ -электрона Tl в ВТСП-керамиках и сравнивалась с соответствующими энергиями в реперных соединениях Tl_2O и Tl_2O_3 . Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что валентность Tl в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$ - и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ -керамиках имеет промежуточное значение между 3^+ и 1^+ , хотя недостаточная точность метода не позволила авторам сделать количественных значений о ее величине. Отметим также, что метод фотоэлектронной спектроскопии определяет валентность только в поверхностном слое вещества.

В настоящей работе валентное и зарядовое состояние Tl в высокотемпературной керамике $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ определено методом смещения рентгеновских линий (см., например, [5]), ранее примененном нами

Экспериментальные смещения (ΔE)
 $K_{\alpha 2}$ -линии Tl в TlCl, Tl₂O₃ и Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀

Сравниваемые соединения	ΔE , meV
TlCl-Tl	58 ± 16
Tl ₂ O ₃ -Tl	110 ± 11
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ -Tl	135 ± 14
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ -Tl ₂ O ₃	23 ± 13

для исследования электронной структуры $6s$ - p -электронов Pb и Bi в Pb- и Bi-содержащих ВТСП-керамиках [6,7].

Исследуемые образцы были синтезированы по обычной керамической технологии из смеси стехиометрических количеств Tl₂O₃, BaCuO₂, BaO, CaO и CuO. Образцы были монофазны (фаза 2:2:2:3), посторонних примесей на уровне 2 ÷ 3% не обнаружено. Температура сверхпроводящего перехода, измеренная индукционным методом по началу сигнала, составляла ~ 115 К.

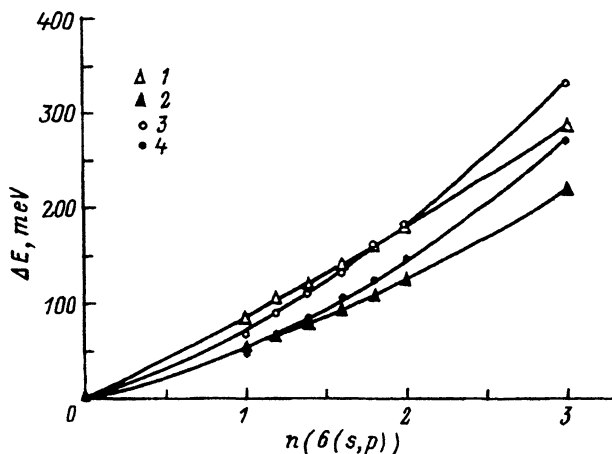
Синтезированная керамика перетиралась в порошок, смешивалась с пластификатором (полиэтилен) и прессовалась в рабочие таблетки под давлением ~ 6 кбар.

Установка для определения смещений рентгеновских линий представляет собой кристалл-дифракционный спектрометр по Кошуа с двухметровым фокусным расстоянием. Флуоресцентное излучение в образцах возбуждается рентгеновской трубкой ($I = 10$ mA, $V = 140$ kV) и через цилиндрический коллиматор выводится на изогнутый в цилиндрических зеркалах (радиус изгиба 2 м) монокристалл кварца (отражающие плоскости 20 $\bar{2}$ 3, толщина 1.8 mm). Поворот кристалла осуществляется с помощью прецизионного отсчетного устройства. Регистрация дифрагированного излучения, прошедшего через расположенную на фокальном круге приемную щель, производится сцинтилляционным детектором. Исследуемый образец и репер попеременно вводятся в поле зрения спектрометра, настроенного на соответствующую K -линию. Искомое смещение энергии вычисляется аналитически по разности скоростей счета сравниваемых образцов и параметрам профиля измеряемой K -линии.

Экспериментально измерялись энергетические смещения (ΔE) $K_{\alpha 2}$ -линии¹ Tl в Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀, а также в TlCl и Tl₂O₃, рассматриваемых как одно- и трехвалентные стандарты, относительно металлического таллия, электронная структура которого известна: Tl⁰($6s^26p^1$). Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, смещение (ΔE) $K_{\alpha 2}$ -линии Tl в Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ совпадает в пределах экспериментальных ошибок с ΔE для трехвалентного стандарта (Tl₂O₃) и надежно отличается от смещения одновалентного (TlCl) стандарта. Таким образом, из наших эксперимен-

¹ Мы не используем здесь, как обычно (см., например, [6,7]), более интенсивную $K_{\alpha 1}$ -линию Tl, так как ее энергия совпадает в пределах ширины линии с энергией $K_{\alpha 2}$ -линии Pb, возбуждаемой в свинцовой защите, что могло исказить результаты эксперимента.



Зависимость теоретических смещений $K_{\alpha 2}$ -линии Тl от числа удаляемых из атома Тl $6(s,p)$ -электронов для разных моделей расчета.

1 — ДФ с релаксацией, 2 — ДФ без релаксации, 3 — ДФС с релаксацией, 4 — ДФС без релаксации.

тальных данных следует, что Тl в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ трехвалентен, как и в Tl_2O_3 . Об этом же свидетельствует и прямое сравнение энергий $K_{\alpha 2}$ -линии Тl в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ и Tl_2O_3 (четвертая строка табл. 1).

Для определения эффективного заряда на атомах Тl в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, а также в $TlCl$ и Tl_2O_3 экспериментальные смещения $K_{\alpha 2}$ -линии Тl сравнивались с теоретическими, вычисленными в рамках различных модификаций метода Хартри-Фока. На рисунке приведены расчетные зависимости смещений $K_{\alpha 2}$ -линий Тl от числа удаляемых из атома $6(s,p)$ -валентных электронов, т.е. от эффективного заряда на атомах Тl. Удаление из атома валентных ns - и np -электронов (n — главное квантовое число) приводит примерно к одинаковым смещениям K -линий тяжелых элементов, как следует из теоретических расчетов, а также из анализа экспериментальных смещений [8]. Поэтому последовательность удаления из атома Тl $6s$ - и $6p$ -электронов мало влияет на проводимый здесь анализ. В то же время известно [9], что в тяжелых атомах (Тl, Вi, Рb) из-за влияния релятивистских эффектов $6s$ - и $6p$ -зоны разделены зазором в 1–2 эВ. Поэтому расчеты сделаны в предположении, что сначала удаляются менее связанные $6p$ -, а затем $6s$ -электроны.

При расчетах использованы следующие модификации метода Хартри-Фока: релятивистский метод Дирака-Фока-Слейтера (ДФС), учитывающий обменное взаимодействие через слейтеровскую константу C без учета релаксации (т.е. по теореме Купманса), и с полным учетом релаксации; релятивистский метод Дирака-Фока (ДФ) с полным учетом обменного взаимодействия без релаксации и с полной релаксацией. Сопоставляя расчетные зависимости с экспериментальными смещениями $K_{\alpha 2}$ -линии Тl, можно определить число $6(s,p)$ -электронов, уходящих на химическую связь, т.е. эффективный заряд q на атомах Тl в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, а также в $TlCl$ и Tl_2O_3 . Эти величины приведены в табл. 2.

Эффективный заряд (q) на атомах Tl в TlCl, Tl₂O₃ и Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ для разных моделей расчета

Соединение	Тип расчета			
	ДФ с релаксацией	ДФ без релаксации	ДФС с релаксацией	ДФС без релаксации
TlCl	0.69 ± 0.18	1.09 ± 0.25	0.84 ± 0.19	1.07 ± 0.22
Tl ₂ O ₃	1.27 ± 0.12	1.82 ± 0.14	1.39 ± 0.10	1.68 ± 0.11
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1.54 ± 0.15	2.13 ± 0.17	1.62 ± 0.12	1.92 ± 0.13

Эффективный заряд в зависимости от модели расчета лежит в пределах 0.7 ÷ 1.1 — для TlCl, 1.3 ÷ 1.8 — для Tl₂O₃ и 1.5 ÷ 2.1 — для Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀. Средние величины \bar{q} для четырех использованных вариантов расчета составляют 0.9, 1.5, 1.8 соответственно для TlCl, Tl₂O₃ и Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀.

Из полученных величин \bar{q} можно определить экспериментальные степени ионности связи Tl-лиганд в исследованных соединениях, используя соотношение $q = mi$ и принимая, что $m = 1$ в TlCl и $m = 3$ в Tl₂O₃ и Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀. Экспериментальные степени ионности составляют: $i_{\text{exp}}^{\text{TlCl}} = 0.9$, $i_{\text{exp}}^{\text{Tl}_2\text{O}_3} = 0.5$, $i_{\text{exp}}^{\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}} = 0.6$.

Сравнивая эти результаты с аналогичными, полученными нами [6] для Bi в ВТСП-керамике Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.5}Cu_{3.5}O₈ можно сделать заключение, что химическое состояние Tl в Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ идентично химическому состоянию Bi в Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.5}Cu_{3.5}O₈ ($\bar{q}^{\text{Bi}} = 1.9$, $i_{\text{exp}}^{\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.5}\text{O}_8} = 0.6$). Оба элемента трехвалентны и проявляют высокую степень ковалентности. Последнее обстоятельство является, по-видимому, причиной заметного вклада в плотность состояний на уровне Ферми $6(s, p)$ -состояний Bi [10] и Tl [11].

Атомы Tl, по-видимому, не принимают непосредственного участия в создании избыточных зарядовых носителей, и оптимальная концентрация зарядовых носителей достигается за счет обычных механизмов: 1) введения избыточного кислорода в структуру Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+y}, $y > 0$; 2) частичного замещения Tl³⁺ на Ca²⁺ (в [12,13] найдено, что ~ 15% Tl³⁺ в Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ замещается на Ca²⁺).

Авторы благодарят О.И.Сумбаева за интерес к работе и полезные замечания, А.И.Акимова и А.И.Егорова, синтезировавших исследованные соединения, Б.В.Григорьева и Е.Г.Андреева за помощь в эксперименте, П.Л.Соколову за оформление работы.

Работа выполнена в рамках проекта 93-02-3236, поддерживаемого Фондом фундаментальных исследований Российской академии наук.

Список литературы

- [1] Hurng W.H., Horng S.R., Wu S.F., Shei C.Y., Lee W.H., Wu P.T. // Solid State Commun. 1991. V. 77. N. 4. P. 269-273.
- [2] Suzuki T., Nagoshi M., Fukuda Y., Syono Y., Kikuchi M., Kobayashi N., Tachiki M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 5184-5186.
- [3] Suzuki T., Nagoshi M., Fukuda Y., Nakajima S., Kikuchi M., Syono Y., Tachiki M. // Physica C. 1989. V. 162-164. Part II. P. 1387-1388.

- [4] Meyer H.M., Wagener T.J., Weaver J.H., Ginley D.S. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 7343-7346.
- [5] Сумбаев О.И. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 281-306.
- [6] Банд И.М., Егоров А.И., Каражанова Г.И., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Тржасковская М.Б., Тюнис А.В., Шабуров В.А. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 2. С. 273-276.
- [7] Егоров А.И., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Тржасковская М.Б., Тюнис А.В., Шабуров В.А. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 6. С. 1048-1052.
- [8] Петрович Е.В., Смирнов Ю.П., Зыков В.С., Грушко А.И., Сумбаев О.И., Банд И.М., Тржасковская М.Б. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 5(11). С. 1756-1768.
- [9] Yank W., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 3. P. 1497-1515.
- [10] Hybersten M.S., Mattheis L.F. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 16. P. 1661-1664.
- [11] Yu J., Massida S., Freeman A.J. // Physica C. 1988. V. 152. N 4. P. 273-282.
- [12] Kikuchi M., Kayitani T., Suzuki T., Nakajima S., Miraga K., Kobayashi N., Iwasaki H., Syono Y., Muto Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L477.
- [13] Hiraga K., Schindo D., Hirobayashi M., Kikuchi M., Kobayashi M., Syono Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L1848.

Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П.Константинова РАН
Гатчина

Поступило в Редакцию
22 июня 1994 г.

