

## Зарядовые состояния атомов в решетках $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$

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

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

(Поступила в Редакцию 20 октября 1998 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  определены параметры тензора градиента электрического поля в узлах меди решеток  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2$ ), а также рассчитаны указанные параметры в приближении точечных зарядов. Анализ полученных величин с привлечением литературных данных по ядерному квадрупольному резонансу на изотопе  $^{63}\text{Cu}$  показал, что согласование экспериментальных и расчетных параметров достигается, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате дефектности материала, локализуются преимущественно в подрешетке кислорода, находящегося в одной плоскости с атомами меди.

Соединения  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $\text{HgBaCaCuO}$ ) ( $n = 1, 2$ ) являются типичными представителями высокотемпературных сверхпроводников, и актуальной является проблема определения зарядовых состояний атомов кислорода в решетках  $\text{HgBaCaCuO}$ , которые играют решающую роль в организации сверхпроводящего состояния в этих керамиках. В настоящей работе для определения зарядового состояния атомов в решетках  $\text{HgBaCaCuO}$  используется метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ .

Мессбауэровские источники  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}^{67}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  готовились путем диффузионного легирования соединений  $\text{HgBa}_2\text{CaCuO}_6$  (1212) ( $T_c = 91 \text{ K}$ ) и  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$  (1201) ( $T_c = 74 \text{ K}$ ) радиоактивным изотопом  $^{67}\text{Cu}$  при  $450^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в атмосфере кислорода. Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  снимались при  $4.2 \text{ K}$  с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ . Типичные спектры приведены на рис. 1, а результаты их обработки — на рис. 2, а. Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнский изотоп  $^{67}\text{Cu}$  занимает медные узлы решеток. При этом дочерний изотоп  $^{67}\text{Zn}$  также оказывается в медных узлах решетки. Поскольку в решетках (1201) и (1212) атомы меди занимают единственную позицию [1,2], то ожидалось, что мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  этих образцов будут отвечать единственному состоянию мессбауэровского зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ , находящегося в позициях меди. Действительно, как видно из рис. 1, оба спектра представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие единственному состоянию зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ .

В общем случае измеренная величина постоянной квадрупольного взаимодействия  $C = eQU_{zz}/h$  представляет собой сумму двух членов

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

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра-зонда,  $U_{zz}$ ,  $V_{zz}$ ,  $W_{zz}$  — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного градиентов электрического поля (ГЭП),  $\gamma$ ,  $R_0$  — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда,  $h$  — постоянная Планка.

Для зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  вкладом в тензор суммарного ГЭП от валентных электронов можно пренебречь и тогда

$$C(\text{Zn}) \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}/h. \quad (2)$$

Тензор кристаллического ГЭП можно рассчитать в рамках модели точечных зарядов, так что сравнивая экспериментальные  $C(\text{Zn})$  и расчетные  $eQ(1 - \gamma)V_{zz}$  величины, оказывается возможным определить эффективные заряды атомных центров в узлах кристаллической решетки.

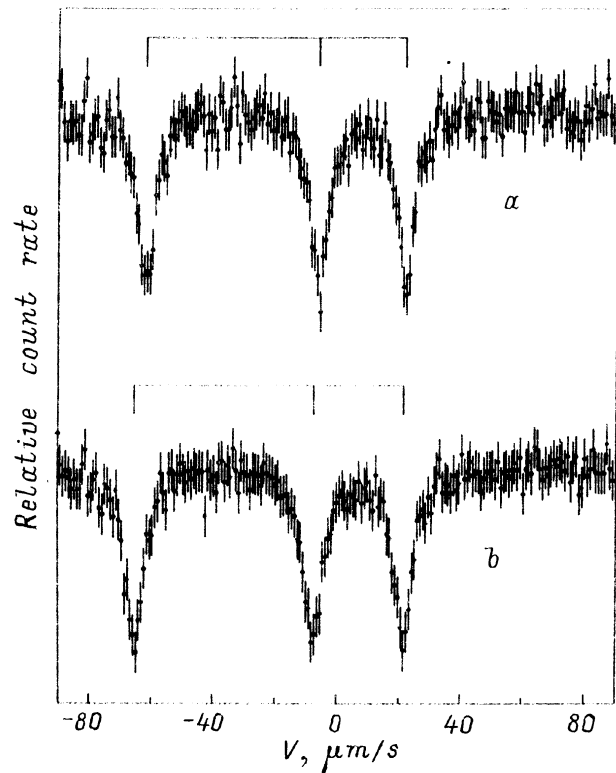
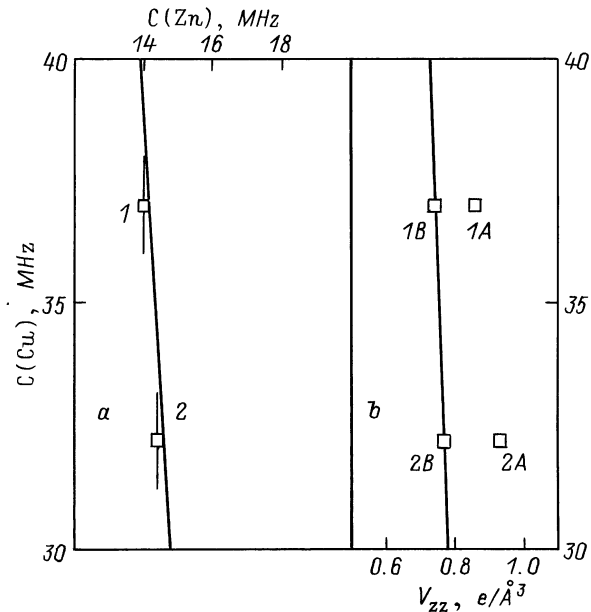


Рис. 1. Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  соединений (1201) (a) и (1212) (b). Показано положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди.



**Рис. 2.** *a* — диаграмма  $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$  для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). *b* — диаграмма  $C(\text{Cu})-V_{zz}$  для соединений двухвалентной меди. Точками представлены данные: 1 — Cu в (1201), 2 — Cu в (1212). Индексы A и B обозначают модели расчета  $V_{zz}$ .

Мы провели расчет тензоров кристаллического ГЭП в узлах меди решеток  $\text{HgBaCaCuO}$ . При этом решетки представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток:  $[\text{Hg}][\text{Ba}_2][\text{Cu}][\text{O}(1)_2][\text{O}(2)_2]$ ,  $[\text{Hg}][\text{Ba}_2][\text{Ca}][\text{Cu}_2][\text{O}(1)_4][\text{O}(2)_2]$ , а ГЭП вычислялся в виде суммы вкладов от этих подрешеток. Отметим, что атомы O(1) находятся в одной плоскости с атомами меди. При расчетах использовались структурные данные [1,2]. Тензоры решеточных сумм в узлах меди от всех подрешеток оказались диагональными в кристаллографических осях и аксиально-симметричными.

Если использовать для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  значения  $\gamma = -12.2$  [3] и  $Q = 0.17b$  [4], то для модели A, соответствующей стандартным валентным состояниям атомов ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), получим для узлов меди решетки  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$   $eQ(1-\gamma)V_{zz} \approx 67$  МГц и для узлов меди решетки  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$   $eQ(1-\gamma)V_{zz} \approx 73$  МГц. Эти значения существенно отличаются от экспериментальных величин  $C(\text{Zn})$ . Природа этих расхождений может быть установлена на основе совместного анализа данных ЭМС на изотопе  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и данных ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на изотопе  $^{63}\text{Cu}$  для узлов меди в решетках металлоксидов меди. На рис. 2, *a* приведена диаграмма  $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ , построенная в работе [5]. Для двухвалентных соединений меди экспериментальные данные укладываются на прямую

$$C(\text{Zn}) = 197 - 11.3C(\text{Cu}), \quad (3)$$

где  $C(\text{Cu})$  и  $C(\text{Zn})$  даны в МГц.

Было показано, что основной причиной отклонения экспериментальных данных от прямой (3) является отличие валентности меди от +2.

Дополнительную информацию можно получить из диаграммы  $C(\text{Cu})-V_{zz}$ , предложенной в [5], (рис. 2, *b*). По оси абсцисс этой диаграммы отложены рассчитанные главные компоненты тензора кристаллического ГЭП  $V_{zz}$  для позиций меди, в которых методом ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  измерены  $C(\text{Cu})$ . Диаграмма  $C(\text{Cu})-V_{zz}$  описывается выражением

$$C(\text{Cu}) = 179 - 191.4V_{zz}, \quad (4)$$

где  $C(\text{Cu})$  дана в МГц, а  $V_{zz}$  в единицах  $\text{e}/\text{\AA}^3$ .

Для диаграммы  $C(\text{Cu})-V_{zz}$  существует еще одна причина отклонения от прямой (4) — неправильный расчет тензора ГЭП из-за несовершенства выбора зарядов атомов.

Данные ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  для соединений (1201) [6] и (1212) [7] вместе с нашими данными ЭМС  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  приведены на диаграмме  $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$  (рис. 2, *a*). Видно, что все точки удовлетворительно соответствуют соотношению (3), т.е. медь в соединениях  $\text{HgBaCaCuO}$  двухвалентна. Однако отсутствует согласие с линейной зависимостью (4) на диаграмме  $C(\text{Cu})-V_{zz}$  (рис. 2, *b*), если расчет  $V_{zz}$  проводить в предположении стандартных зарядов атомов (модель A). Очевидно, отклонения данных от линейной зависимости (4) следует объяснять несовершенством выбора модели распределения зарядов по узлам решеток при расчете  $V_{zz}$ . Согласие достигается для моделей типа B, в которых для соединений (1201) и (1212) необходимо локализовать дырки на узлах O(1). Для исследованных соединений такие дырки могут появиться за счет стабилизации части атомов ртути в одновалентном состоянии. При расчетах тензора ГЭП в моделях типа B предполагалось, что в соединениях (1201) и (1212) в одновалентном состоянии находится соответственно 30 и 90% атомов ртути. Однако отметим, что данные фотоэлектронной спектроскопии (см., например, [8]) не подтверждают наличия ртути в одновалентном состоянии, и не исключено, что для объяснения дырок в подрешетках кислорода дырок необходимо учитывать дефектность материала.

Таким образом, методом ЭМС на изотопе  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  определены параметры тензора ГЭП в узлах меди решеток  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2$ ) и проведен расчет этих параметров в приближении точечных зарядов. Проведен анализ величин постоянной квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  (данные ЭМС  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ ) и  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  (литературные данные ЯКР и ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ ), а также величин главной компоненты тензора кристаллического ГЭП в узлах меди различных металлоксидов меди. Согласование экспериментальных и рассчитанных значений параметров тензора ГЭП для соединения  $\text{HgBaCaCuO}$  может быть осуществлено, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате дефектности материала, локализуются преимущественно в подрешетке кислорода, находящегося в одной плоскости с атомами меди.

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

## Список литературы

- [1] J.L. Wagner, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.F. Mitchell, B. Dabrowski, G.S. Knapp, M.A. Beno. *Physica C* **210**, 447 (1993).
- [2] L.W. Finger, R.M. Hazen, R.T. Downs, R.L. Meng, C.W. Chu. *Physica C* **226**, 216 (1994).
- [3] R. Sternheimer. *Phys. Rev.* **146**, 140 (1966).
- [4] A. Forster, W. Potzel, G.M. Kalvius. *Z. Phys.* **B37**, 209 (1980).
- [5] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ФТТ* **37**, 3400 (1995).
- [6] T. Machi, R. Usami, H. Yamauchi, N. Koshizuka, H. Yasuoka. *Physica C* **235–240**, 1675 (1994).
- [7] M. Horvatic, C. Berhier, P. Garretta, J.A. Gillet, P. Segransan, Y. Berthier, J.J. Capponi. *Physica C* **235–240**, 1669 (1994).
- [8] R.P. Vasquez, M. Rupp, A. Gupta, C.C. Tsuei. *Phys. Rev.* **B51**, 15 657 (1995).