

Мессбауэровское исследование керамик $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$

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

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

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{133}Ba (^{133}Cs) и ^{197}Hg (^{197}Au) определены параметры тензора градиента электрического поля в узлах меди, бария и ртути решеток $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n = 1, 2, 3$), а также рассчитаны указанные параметры в приближении точечных зарядов. Анализ полученных величин с привлечением литературных данных по ядерному магнитному резонансу на изотопе ^{63}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 (для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ — в одной плоскости с атомами $\text{Cu}(2)$).

Соединения $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (HgBaCaCuO) ($n = 1, 2, 3$) являются материалами с рекордно высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , поэтому актуальной является проблема определения в решетках HgBaCaCuO зарядовых состояний атомов кислорода, которые и ответственны за явление высокотемпературной сверхпроводимости в этих керамиках. В настоящей работе для определения зарядового состояния атомов в решетках HgBaCaCuO используется метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{133}Ba (^{133}Cs) и ^{197}Hg (^{197}Au).

Мессбауэровские источники $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ и $^{197}\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ готовились путем диффузионного легирования соединений $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (1223) ($T_c = 112\text{ K}$), $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ (1212) ($T_c = 93\text{ K}$) и $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (1201) ($T_c = 79\text{ K}$) радиоактивными изотопами ^{67}Cu и ^{197}Hg при 450°C в течение 2 часов в атмосфере кислорода. Радиоактивный изотоп ^{133}Ba вводился в состав керамик $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ в процессе синтеза. Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{133}Ba (^{133}Cs) измерялись при 4.2 K с поглотителями соответственно ^{67}ZnS и CsCl . Мессбауэровские спектры

^{197}Hg (^{197}Au) измерялись при 80 K с поглотителем в виде металлического золота. Типичные спектры приведены на рис. 1–3, а результаты их обработки сведены в таблице.

Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнские изотопы ^{67}Cu , ^{133}Ba и ^{197}Hg занимают соответственно медные, бариевые и ртутные узлы решеток. При этом дочерние изотопы ^{67}Zn , ^{133}Cs и ^{197}Au также оказываются в указанных узлах решеток. Поскольку во всех решетках HgBaCaCuO атомы бария и ртути занимают единственные позиции [1,2], то ожидалось, что мессбауэровские спектры ^{133}Ba (^{133}Cs) и ^{197}Hg (^{197}Au) будут отвечать единственному состоянию соответствующих зондов. Как видно из рис. 2 и 3, именно это и наблюдается в экспериментальных спектрах. В соединениях (1201) и (1212) атомы меди также занимают единственные позиции [1,2], и в соответствии с этим спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) этих соединений отвечают единственному состоянию зонда ^{67}Zn (рис. 1, a, b). Наконец, в решетке (1223) атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции [2], и мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) этой керамики отвечают двум состояниям мессбауэровского зонда ^{67}Zn , находящегося в позициях $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ (рис. 1, c).

Параметры ядерного квадрупольного взаимодействия зондов ^{67}Zn , ^{133}Cs и ^{197}Au в катионных узлах решеток $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$

Соединение	Узел	Зонд	C(Zn)	η	C(Cs)	C(Au)	V_{zz}	
							A	B
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	Cu	^{67}Zn	14.0(5)	≤ 0.2	≤ 40	262(6)	0.858	0.737
	Ba	^{133}Cs					0.080	0.076
	Hg	^{197}Au					-1.078	-1.032
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	Cu	^{67}Zn	14.5(5)	≤ 0.2	≤ 40	268(6)	0.937	0.753
	Ba	^{133}Cs					0.088	0.093
	Hg	^{197}Au					-1.100	-0.961
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	Cu(1)	^{67}Zn	18.0(5)	≤ 0.2	≤ 40	264(6)	1.010	1.006
	Cu(2)	^{67}Zn	14.6(5)	≤ 0.2			0.931	0.766
	Ba	^{133}Cs					0.064	0.071
	Hg	^{197}Au					-1.138	-1.010

Примечание. C — постоянные квадрупольного взаимодействия (МГц), η — параметр асимметрии, V_{zz} — главная компонента тензора кристаллического градиента электрического поля для моделей A и B ($\text{e}/\text{Å}^3$).

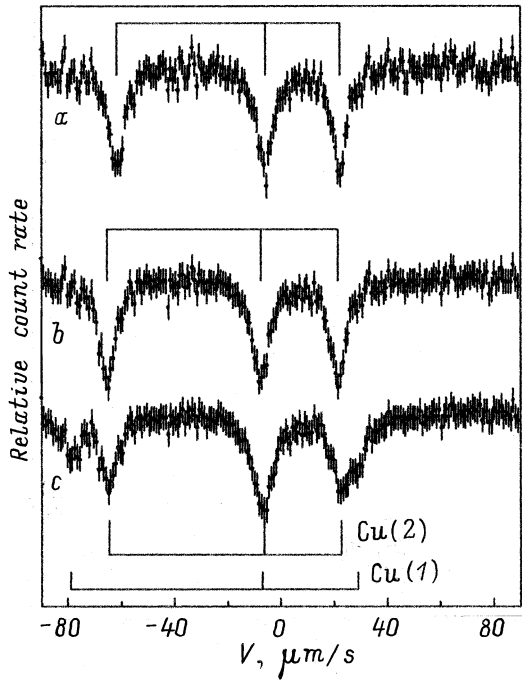


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ соединений (1201) (a), (1212) (b) и (1223) (c). Показано положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди.

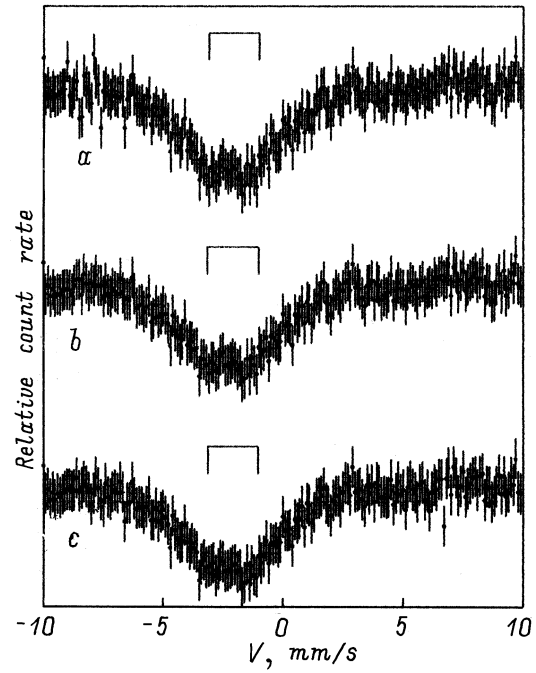


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $^{197}\text{Hg}(^{197}\text{Au})$ соединений (1201) (a), (1212) (b) и (1223) (c). Показано положение компонент квадрупольных дублетов, отвечающих центрам ^{197}Au в узлах ртути.

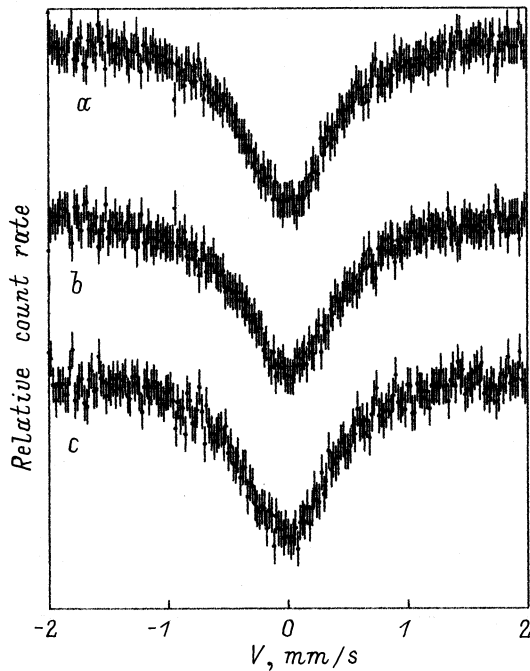


Рис. 2. Мессбауэровские спектры $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$ соединений (1201) (a), (1212) (b) и (1223) (c).

Локальная симметрия всех узлов решеток HgBaCaCuO ниже кубической, и взаимодействие квадрупольного момента ядра-зонда eQ с градиентом электрического поля (ГЭП) приводит к расщеплению

мессбауэровского спектра на несколько компонент. В случае изотопа ^{67}Zn экспериментальный спектр расщепляется на три компоненты, и из спектра оказывается возможным определить величину постоянной квадрупольного взаимодействия для зонда ^{67}Zn $C(\text{Zn}) = eQU_{zz}/h$, ее знак и параметр асимметрии тензора ГЭП η , причем измеренная величина eQU_{zz} представляет собой сумму двух членов

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

где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП, γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

После радиоактивного распада материнского изотопа ^{67}Cu дочерний атом цинка стабилизируется в двухвалентном состоянии (единственно возможное валентное состояние цинка в оксидных системах), причем для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ вкладом в тензор суммарного ГЭП от валентных электронов можно пренебречь, 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.

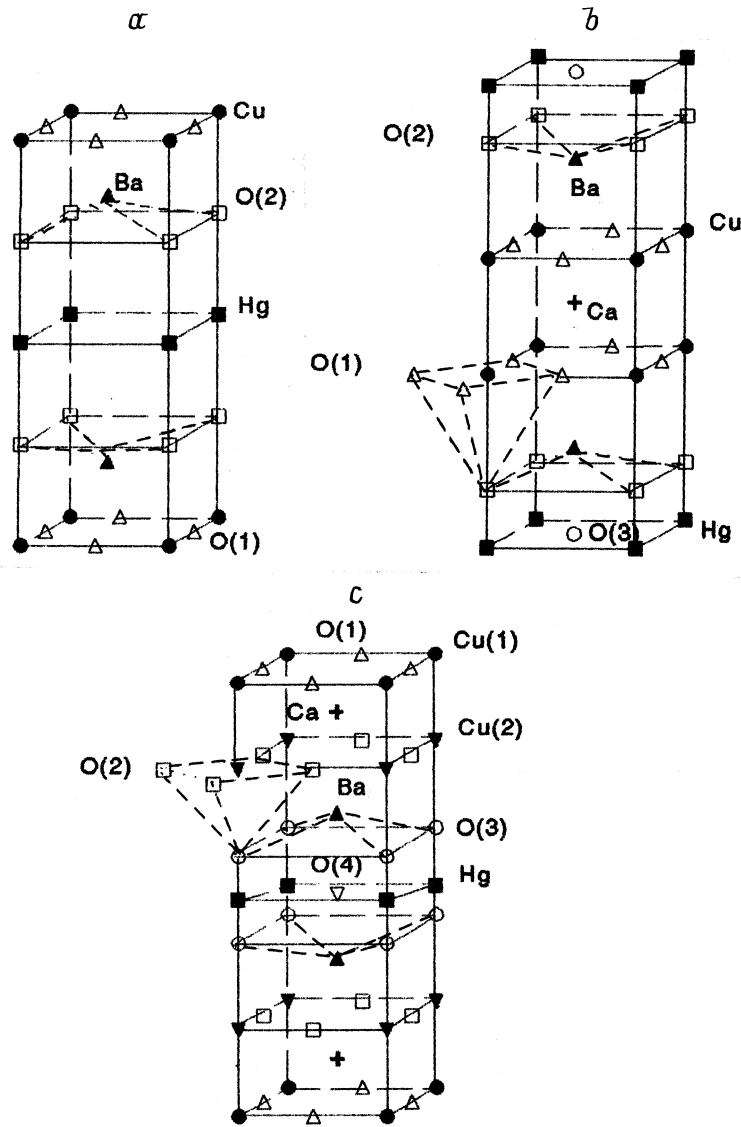


Рис. 4. Фрагменты элементарных ячеек соединений (1201) (а), (1212) (б) и (1223) (с).

Мы провели расчет тензоров кристаллического ГЭП в узлах решеток HgBaCaCuO , при этом решетки представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток

$$[\text{Hg}][\text{Ba}_2][\text{Cu}][\text{O}(1)_2][\text{O}(2)_2],$$

$$[\text{Hg}][\text{Ba}_2][\text{Ca}][\text{Cu}_2][\text{O}(1)_4][\text{O}(2)_2],$$

$$[\text{Hg}][\text{Ba}_2][\text{Ca}_2][\text{Cu}(1)][\text{Cu}(2)_2][\text{O}(1)_2][\text{O}(2)_4][\text{O}(3)_2].$$

Фрагменты элементарных ячеек соединений HgBaCaCuO приведены на рис. 4. При расчетах использовались структурные данные [1,2]. Тензоры решеточных сумм во всех узлах оказались диагональными в кристаллографических осях и аксиальносимметричными.

Если использовать для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ значения $\gamma = -12.2$ [3] и $Q = 0.17b$ [4], то для модели А, соответствующей стандартным валентным состояниям атомов (Hg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , O^{2-}), получим

для решетки $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ для узлов $\text{Cu}(1)$ следующее значение: $eQ(1 - \gamma)V_{zz1} \approx 79 \text{ MHz}$ и для узлов $\text{Cu}(2)$ — $eQ(1 - \gamma)V_{zz2} \approx 72 \text{ MHz}$. Эти значения существенно отличаются от экспериментальных величин $C(\text{Zn})$ для узлов $\text{Cu}(1)$ [$C(\text{Zn}1)$] и $\text{Cu}(2)$ [$C(\text{Zn}2)$]. Чтобы исключить ошибку, связанную с неправильным выбором значения γ , можно сравнивать отношения $S = C(\text{Zn}1)/C(\text{Zn}2) = 1.23(8)$ и $s = V_{zz1}/V_{zz2} = 1.08$. Но и в этом случае имеется существенное расхождение между измеренными и рассчитанными величинами. Аналогичные расхождения наблюдаются и для остальных соединений.

Природа этих расхождений может быть установлена на основе совместного анализа данных ЭМС на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) и данных ЯМР на изотопе ^{63}Cu для узлов меди в решетках металлооксидов меди. На рис. 5, а приведена диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$, построенная в [5].

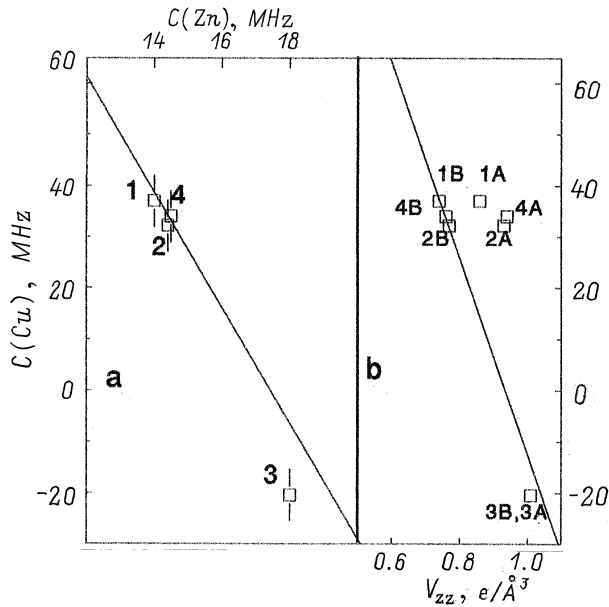


Рис. 5. *a* — диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). *b* — диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди. Точками представлены данные: 1 — Cu в (1201), 2 — Cu в (1212), 3 — Cu(1) в (1223), 4 — Cu(2) в (1223). Индексы A и B обозначают модели расчета V_{zz} .

Для двухвалентных соединений меди экспериментальные данные укладываются на прямую

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

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

Основная причина отклонения экспериментальных данных от прямой (3) — отличие валентности меди от +2.

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

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

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

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 ЯМР ^{63}Cu для соединений (1201) [6], (1212) [7] и (1223) [8] вместе с нашими данными ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn) приведены на диаграмме $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ (рис. 5, *a*). Видно, что все точки удовлетворительно соответствуют соотношению (3), т.е. медь в соединениях $\text{HgBa}_2\text{CaCuO}$ двухвалентна.

Отсутствует согласие с линейной зависимостью (4) на диаграмме $C(\text{Cu})-V_{zz}$ (рис. 5, *b*), если расчет V_{zz} проводился в предположении стандартных зарядов атомов (модели A). Очевидно, что отклонения данных от линейной зависимости (4) следует объяснить несовершенством выбора модели для расчета V_{zz} . В пользу такого вывода свидетельствует и существенная разница в величинах $S = C(\text{Zn1})/C(\text{Zn2})$ и $s = V_{zz1}/V_{zz2}$. Согласование реализуется для моделей типа B: для соединений (1201) и (1212) необходимо локализовать на атомах O(1) дырки, а для соединения (1223) дырки необходимо локализовать в подрешетке атомов O(2). Для исследованных соединений дырки могут появиться за счет стабилизации части атомов ртути в одновалентном состоянии. При расчетах тензора ГЭП в моделях B предполагалось, что в соединениях (1201), (1212) и (1223) в одновалентном состоянии находится соответственно 30, 90 и 80% атомов ртути. Для модели B уменьшается и расхождение между величинам S и s . Однако отметим, что данные фотоэлектронной спектроскопии (см., например, [9]) не подтверждают стабилизацию ртути в одновалентном состоянии и не исключено, что для объяснения появления в подрешетках кислорода дырок необходимо учитывать дефектность материала.

В случае спектроскопии на изотопе ^{197}Hg (^{197}Au) взаимодействие квадрупольного момента ядра ^{197}Au с ГЭП приводит к расщеплению мессбауэровского спектра на две компоненты с расстоянием между ними $QS = (1/2)|eQU_{zz}|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$, поэтому из экспериментального спектра нельзя отдельно рассчитать C и η , а также нельзя определить знак C . Кроме того, мессбау-

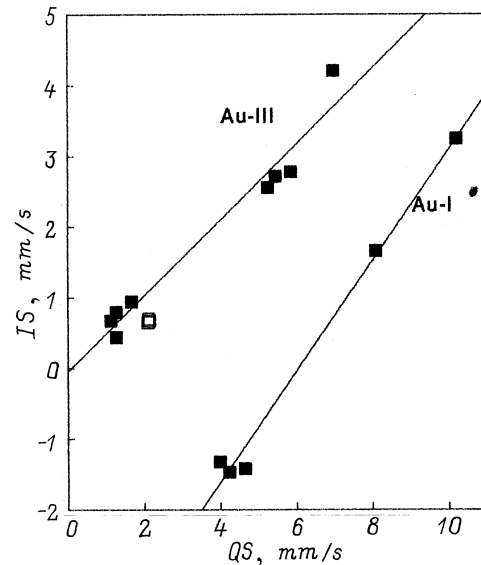


Рис. 6. Диаграммы $IS-QS$ для соединений одновалентного (Au-I) и трехвалентного (Au-III) золота (экспериментальные значения для различных соединений золота, представленные черными квадратами, взяты из [10]). Данные для соединений $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ представлены в виде светлых квадратов (эти данные совпадают).

эровская спектроскопия на изотопе ^{197}Au не позволяет только по величине изомерного сдвига IS идентифицировать валентное (зарядовое) состояние атомов золота. Однако, как показано в [10], такая идентификация может быть проведена при совместном анализе величин изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений мессбауэровских спектров ^{197}Au . В частности, на рис. 6 представлены диаграммы $IS-QS$ для соединений одновалентного и трехвалентного золота, из которых видно, что данные для соединений HgBaCaCuO хорошо согласуются с данными для соединений трехвалентного золота. Иными словами, после распада материнского изотопа ^{197}Hg дочерние атомы ^{197}Au стабилизируются в узлах ртути решеток HgBaCaCuO формально в трехвалентном состоянии. Поскольку ион Au^{3+} не является кристаллическим зондом, то из полученных величин QS невозможно оценить вклад в суммарный ГЭП на ядрах ^{197}Au от кристаллической решетки. Однако учитывая, что для ртутных узлов расчеты тензора ГЭП дают $\eta = 0$, можно определить постоянную квадрупольного взаимодействия для зонда ^{197}Au как $|C(\text{Au})| = 2QS$ (см. таблицу). Далее следует обратить внимание на тот факт, что величины $C(\text{Au})$ для всех соединений HgBaCaCuO очень близки (см. таблицу) и это согласуется с результатами расчета величин V_{zz} для узлов ртути в моделях B .

Очевидно, что существует непосредственная связь между валентными состояниями материнского (^{197}Hg) и дочернего (^{197}Au) атомов: после электронного захвата в $^{197}\text{Hg}^+$ и $^{197}\text{Hg}^{2+}$ образуются соответственно $^{197}\text{Au}^+$ и $^{197}\text{Au}^{2+}$. Однако состояние Au^{2+} является неустойчивым и оно диспропорционирует на стабильные состояния Au^+ и Au^{3+} , причем соотношение количеств одно- и трехвалентного золота определяется типом и концентрацией носителей тока в материале. Поскольку для керамик HgBaCaCuO типичной является проводимость дырочного типа, то присутствие в эмиссионных мессбауэровских спектрах $^{197}\text{Hg}(^{197}\text{Au})$ только трехвалентного золота свидетельствует, очевидно, о двухвалентном состоянии атомов ртути. Это находится в согласии с данными фотоэлектронной спектроскопии [9] и является дополнительным свидетельством в пользу существования в соединениях HgBaCaCuO неконтролируемых дефектов, приводящих к локализации дырок в подрешетках кислорода.

Наконец, в случае спектроскопии на изотопе $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$ экспериментальные спектры представляют собой одиночные линии без проявления тонкой структуры и возможна лишь оценка величин постоянной квадрупольного взаимодействия $|C(\text{Cs})|$ для зонда ^{133}Cs . Этот факт может быть объяснен малой величиной V_{zz} в узлах бария для всех соединений HgBaCaCuO (см. таблицу).

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.P. 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] K. Magishi, Y. Kitaoka, G.-q. Zheng, K. Asayama, K. Tokiwa, A. Iyo, H. Ihara. *Phys. Rev.* **B53**, R8906 (1996).
- [9] R.P. Vasquez, M. Rupp, A. Gupta, C.C. Tsuei. *Phys. Rev.* **B51**, 15 657 (1995).
- [10] M.O. Faltens, D.A. Shirley. *J. Chem. Phys.* **59**, 5050 (1973).