

05.5

## Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди диэлектрических и сверхпроводящих металлооксидов меди

© Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>, А.В. Марченко<sup>3</sup>, А.А. Лужков<sup>3</sup>, П.П. Серегин<sup>3,¶</sup>, К.Б. Шахович<sup>3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> 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  $^{61}\text{Ni}$  с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлооксидов обнаружено только квадрупольное взаимодействие ядер  $^{61}\text{Ni}$ . 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],  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [2],  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [3],  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2$  [4],  $\text{SrCuO}_2$  [5],  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [6] и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [7] путем гетероаллотропного замещения (например, переход от  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  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  $^{61}\text{Cu}$ , 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  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  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  $^{61}\text{Cu}$  в готовую керамику при температурах 500–650°С.

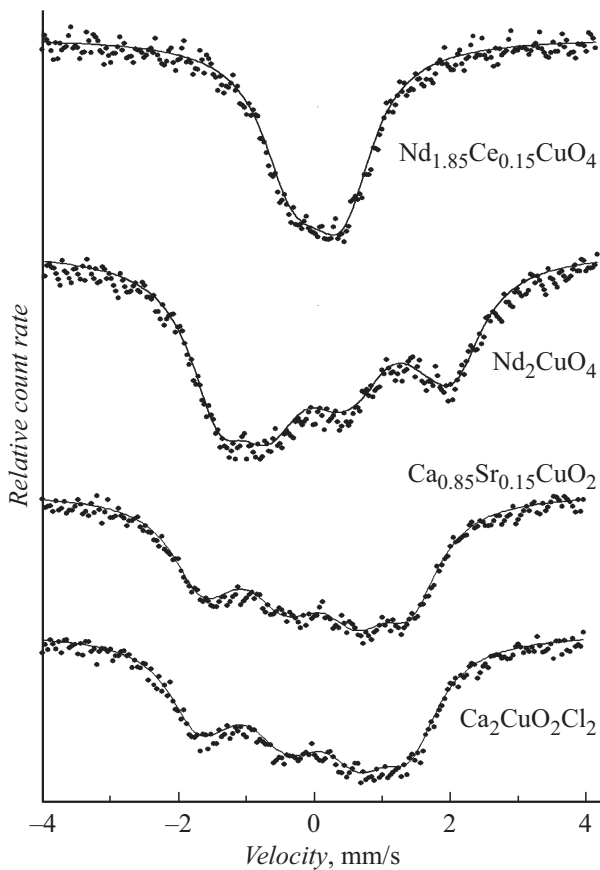
Мессбаэровские спектры  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  регистрировались при 80 К на спектрометре SM 4201 TerLab. Стандартным поглотителем служил сплав  $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ . Экспериментальные мессбаэровские спектры исследованных соединений представляют собой плохо разрешенные мультиплеты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

Для сверхпроводящих соединений следовало ожидать взаимодействия квадрупольного момента ядер  $^{61}\text{Ni}$  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 ( $\sim 250$ – $260$  К для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [2,9,10],  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [3,9,11],  $\text{SrCuO}_2$  [5],  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [6,9] и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [7,9],  $\sim 418$  К для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [1,12] и  $\sim 540$  К для  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2$  [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  $^{61}\text{Ni}$  с локальными полями.

В случае комбинированного магнитного и электрического взаимодействия собственные значения гамильтониана для каждого (основного и возбужденного) уровня  $^{61}\text{Ni}$  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,  $\theta$  — 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  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  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  $^{61}\text{Ni}$  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  $\chi^2$ .

В результате обработки мессбауэровских спектров были получены величины постоянной квадрупольного взаимодействия  $C_{\text{Ni}} = eQ^{61}U_{zz}$ , напряженности магнитного поля  $H$ , угла  $\theta$  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,  $U_{xx}, U_{yy}$ ,

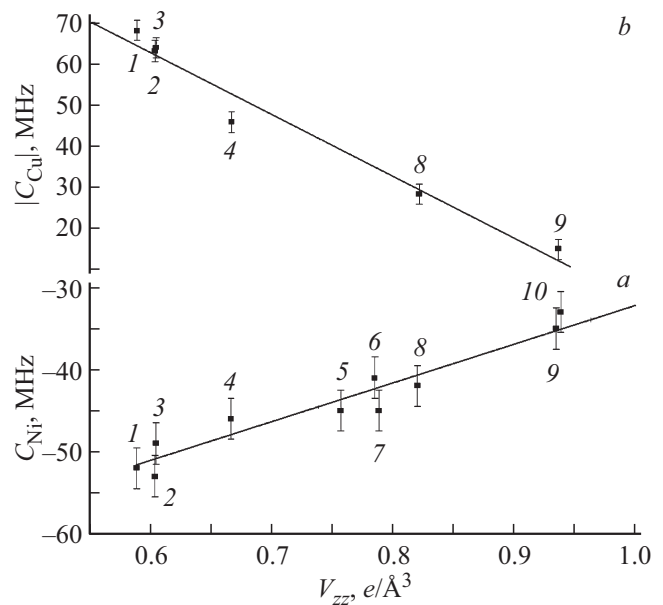
$U_{zz}$  — компоненты диагонализированного тензора ГЭП,  $Q^{61}$  — квадрупольный момент ядра  $^{61}\text{Ni}$  в основном состоянии. Для всех изученных соединений получено  $\eta = 0$ , для всех антиферромагнитных соединений  $\theta = 0^\circ$  и величины  $H$  находились в пределах от 8.5 до 10.0 Т. Полученные значения  $C_{\text{Ni}}$  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  $^{61}\text{Ni}$  или  $^{63}\text{Cu}$ ,  $U_{zz}, V_{zz}, W_{zz}$  — главные компоненты тензоров суммарного, решеточного и валентного ГЭП для зонда, а  $\gamma$  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  $^{61}\text{Ni}$  в узлах меди  $C_{\text{Ni}}$  (а) и для центров  $^{63}\text{Cu}$  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 —  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , 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 —  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , 9 —  $\text{SrCuO}_2$ , 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., Kakarai 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.