

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ В РЕШЕТКАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ И $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$

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

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

Поступила в редакцию 12 ноября 1997 г.,
после переработки 4 февраля 1998 г.

С целью определения зарядов атомов в решетках соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) найдены параметры тензора градиента электрического поля в узлах меди указанных решеток, а также проведен расчет этих параметров в приближении точечных зарядов. Сопоставление полученных величин и литературных данных по ядерному квадрупольному резонансу на изотопе ^{63}Cu показало, что согласование экспериментальных и расчетных параметров достигается для моделей, когда дырки, появляющиеся в результате понижения валентности части атомов таллия (висмута), локализируются преимущественно на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди (для соединений $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ и $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ — на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами $Cu(2)$).

1. ВВЕДЕНИЕ

Представители соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($TlBaCaCuO$) и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($BiSrCaCuO$) ($n = 1, 2, 3$) имеют высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , чем объясняется интерес к исследованию их свойств. Актуальной для решеток $TlBaCaCuO$ и $BiSrCaCuO$ является проблема определения зарядовых состояний атомов кислорода, которые ответственны за явление сверхпроводимости в этих соединениях.

Поэтому нам казалось целесообразным для определения зарядового состояния атомов в соединениях $TlBaCaCuO$ и $BiSrCaCuO$ использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn). Суть метода, предложенного нами в [1], заключается в измерении с помощью зонда $^{67}Zn^{2+}$ параметров тензора градиента электрического поля, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки, расчете этих параметров в приближении точечных зарядов и определении эффективных зарядов атомных центров на основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического градиента электрического поля. Эффективные заряды дают хорошее представление о валентных состояниях ионов в узлах решетки и о существенных отклонениях от стандартных валентных состояний. Эффективность этой методики была продемонстрирована нами на примере типичных представителей высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) — соединений $RBa_2Cu_3O_7$ (R — редкоземельный металл) [2].

Однако для соединений $TlBaCaCuO$ и $BiSrCaCuO$ число доступных экспериментальных параметров значительно уступает числу определяемых зарядов. Поэтому в на-

* E-mail: seregin@tuexph.stu.neva.ru

стоящей работе для ограничения числа возможных комбинаций этих зарядов привлекается корреляция между константами $C(\text{Cu})$ и $C(\text{Zn})$ квадрупольного взаимодействия соответственно центров $^{63}\text{Cu}^{2+}$ (данные ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{63}Cu) и $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn)) в металлооксидах меди (здесь $C = eQU_{zz}/h$, где Q — квадрупольный момент ядра-зонда, U_{zz} — главная компонента тензора суммарного градиента электрического поля на зонде, h — постоянная Планка) [3].

Кроме того, для соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO характерна высокая степень дефектности даже материалов с высокими значениями T_c , и это приводит к невозможности экспериментальных результатов, полученных для номинально тождественных соединений разными группами исследователей. Например, для соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [4, 5] и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [5–9] обнаруживаются очевидные противоречия в значениях частот ЯКР ^{63}Cu . Указанная выше корреляция позволяет не только сделать предположения о причинах расхождения данных ЯКР ^{63}Cu , но и оценить справедливость предлагаемых моделей зарядового распределения. Исследование соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{61}Cu (^{61}Ni) подтверждает выводы, сделанные на основе данных полученных этим же методом на ^{67}Cu (^{67}Zn).

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Мессбауэровские источники готовились путем диффузионного легирования соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [$\text{Tl}(2223)$] ($T_c \approx 120$ К), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [$\text{Bi}(2223)$] ($T_c \approx 108$ К), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [$\text{Tl}(2212)$] ($T_c \approx 60$ К), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [$\text{Bi}(2212)$] ($T_c \approx 80$ К), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ [$\text{Tl}(2201)$] и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ [$\text{Bi}(2201)$] (для двух последних $T_c < 4.2$ К) радиоактивными изотопами ^{61}Cu и ^{67}Cu по методике, описанной в [10].

Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) измерялись при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS (поверхностная плотность 1000 мг/см² по ^{67}Zn), а спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) — при 80 К с поглотителем $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ (поверхностная плотность 1500 мг/см² по никелю). Спектры источников ^{67}Cu и ^{61}Cu (в металлической меди) с указанными поглотителями имели ширины на полувысоте соответственно 2.7(4) мкм/с и 0.95(5) мм/с. Типичные спектры всех соединений TlBaCaCuO приведены на рис. 1. Спектры соединений BiSrCaCuO имеют схожую структуру. Результаты обработки всех спектров сведены в таблице.

Поскольку в решетках (2201) и (2212) атомы меди занимают единственную позицию [11–13], то ожидалось, что мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) этих образцов будут отвечать единственному состоянию мессбауэровских зондов $^{61}\text{Ni}^{2+}$ и $^{67}\text{Zn}^{2+}$. Действительно, как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{61}Cu (^{61}Ni) для обеих керамик, $\text{Tl}(2201)$ и $\text{Tl}(2212)$, представляют собой квадрупольные мультиплеты, отвечающие единственному состоянию зондов $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и $^{61}\text{Ni}^{2+}$.

Более сложные спектры, состоящие из трех квадрупольных триплетов, были получены для соединений (2223). В качестве примера на рис. 1а (кривая 3) показан спектр ^{67}Cu (^{67}Zn) соединения $\text{Tl}(2223)$. Поскольку в решетках (2223) атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции [14, 15], то один из трех квадрупольных триплетов в спектре должен соответствовать центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в медных узлах дополнительной фазы. Параметры спектров этой фазы близки к параметрам спектра соединения $\text{Tl}(2212)$. На рис. 1а (кривая 3) показаны квадрупольные триплеты, отвеча-

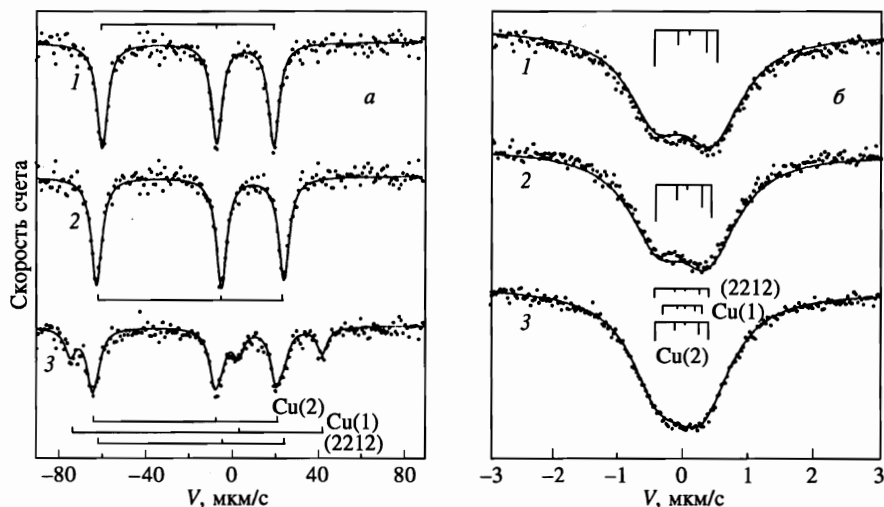


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) (а) и ^{61}Cu (^{61}Ni) (б) соединений $\text{Ti}(2201)$ (1), $\text{Ti}(2212)$ (2) и $\text{Ti}(2223)$ (3). Показано положение компонент квадрупольных триплетов (а) и мультиплетов (б), отвечающих центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (а) и $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ соединения $\text{Ti}(2223)$ и в узлах меди соединений $\text{Ti}(2201)$ и $\text{Ti}(2212)$

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn)

Соединение	Узел	TiBaCaCuO		BiSrCaCuO	
		$C(\text{Ni})$	$C(\text{Zn})$	$C(\text{Ni})$	$C(\text{Zn})$
(2201)	Cu	-48(3)	+13.3(3)	-51(3)	+12.4(3)
(2212)	Cu	-43(3)	+14.5(3)	-46(3)	+13.4(3)
(2223)	Cu(1)	-30(4)	+19.5(3)	-35(3)	+19.0(3)
	Cu(2)	-43(3)	+14.3(3)	-44(3)	+13.8(3)

Примечание. $C(\text{Ni})$ и $C(\text{Zn})$ — константы квадрупольного взаимодействия (в МГц) соответственно для зондов $^{61}\text{Ni}^{2+}$ и $^{67}\text{Zn}^{2+}$; для всех зондов параметр асимметрии тензора градиента электрического поля $\eta < 0.2$; ширины компонент квадрупольных мультиплетов составляли 5.8(2) мкм/с в случае ^{67}Zn и 1.15(5) мм/с в случае ^{61}Ni .

ющие центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ решетки $\text{Ti}(2223)$ (отношение их интенсивностей близко к 1 : 2), и квадрупольный триплет, отвечающий центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в медных узлах фазы $\text{Ti}(2212)$ (его относительная интенсивность ≈ 0.8).

Очевидно, что спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) соединений (2223) также должны представлять собой суперпозицию трех мультиплетов. С учетом этого была проведена обработка спектров ^{61}Cu (^{61}Ni) соединений (2223). На рис. 1б (кривая 3) показаны квадрупольные мультиплеты, отвечающие центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ решетки $\text{Ti}(2223)$, и квадрупольный мультиплет, отвечающий центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в медных узлах фазы $\text{Ti}(2212)$. Положение линий последнего мультиплета задавалось по спектру соединения (2212),

а отношение площадей под спектрами выдерживалось как 1 : 2 : 0.8. Как видно из таблицы, компоненты квадрупольных мультиплетов ^{67}Zn и ^{67}Ni уширены по сравнению с естественной шириной Γ_{nat} ядерных уровней ($2\Gamma_{nat} = 0.32$ мкм/с для ^{67}Zn и $2\Gamma_{nat} = 0.77$ мм/с для ^{61}Ni), а также по сравнению со спектрами источников ^{67}Cu и ^{61}Cu в металлической меди. Уширение спектров ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{61}Cu (^{61}Ni), хотя и не столь значительное, наблюдалось и для других ВТСП [16]. По-видимому, для соединений типа TlBaCaCuO и BiSrCaCuO уширение объясняется неоднородностью исследованных образцов, что наблюдается и в спектрах ЯКР ^{63}Cu [4–9] указанных соединений. Уширение спектров ^{67}Zn проявляется более отчетливо из-за меньшей ширины спектральной линии (для ^{67}Zn значительное уширение характерно даже для абсорбционных спектров [17]).

3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$

В общем случае измеренная константа квадрупольного взаимодействия C представляет собой сумму двух членов:

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

где V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров кристаллического и валентного градиентов электрического поля, γ и R_0 — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ вкладом в тензор суммарного градиента электрического поля от валентных электронов можно пренебречь и поэтому

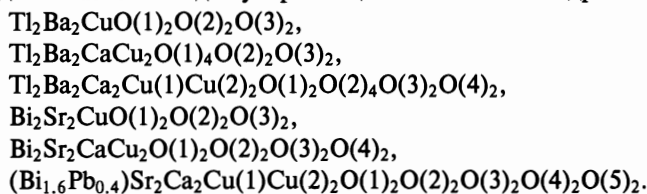
$$C(\text{Zn}) \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}/h. \quad (2)$$

Таким образом, экспериментальные данные по параметрам тензора градиента электрического поля, полученные с помощью зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$, могут быть сопоставлены в результатами расчетов этих параметров в рамках ионной модели кристаллической решетки (модель точечных зарядов).

Применимость этой модели для металлоксидов меди неоднократно обсуждалась в литературе. Многочисленные попытки сопоставления параметров тензора градиента электрического поля, рассчитанных для кислородных и медных узлов решеток в рамках модели точечных зарядов, с экспериментальными параметрами, полученными методами ЯКР и ЯМР на ^{17}O и ^{63}Cu , по-видимому, следует считать неудачными (см., например, обзор [16]). Ни в одном случае не удалось получить удовлетворительного согласия расчетных и измеренных величин. Это объясняется тем, что имеется существенный валентный вклад в градиент электрического поля на ядрах зондов $^{17}\text{O}^{2-}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$. Однако такое согласие достигается, если применяются зонды, на ядрах которых градиент электрического поля создается преимущественно ионами кристаллической решетки, например, $^{139}\text{La}^{3+}$ и $^{137}\text{Ba}^{2+}$ в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ или $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [16], а также использованный нами ранее зонд $^{67}\text{Zn}^{+2}$ в узлах меди ряда ВТСП [1, 2]. По этим соображениям можно ожидать пригодности модели точечных зарядов и для исследованных нами соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO .

Мы провели расчет тензоров кристаллического градиента электрического поля в узлах меди решеток TlBaCaCuO и BiSrCaCuO в рамках модели точечных зарядов. При

этом, согласно рентгеноструктурным и нейтронографическим данным [11–15], решетки представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток:



Компоненты тензоров градиента электрического поля вычислялись как суммы произведений фиксированных решеточных сумм на заряды подрешеток [1].

Для дальнейшего изложения будет существенно, что для соединений $\text{Tl}(2201)$, $\text{Bi}(2201)$ и $\text{Tl}(2212)$ узлы $\text{O}(1)$ находятся в плоскости медь–кислород, для $\text{Bi}(2212)$ узлы $\text{O}(3)$ — в плоскости стронций–кислород, для $\text{Tl}(2223)$ узлы $\text{O}(2)$ — в плоскости $\text{Cu}(2)$ – $\text{O}(2)$, а для $\text{Bi}(2223)$ узлы $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ в плоскости $\text{Cu}(2)$ – $\text{O}(2,3)$. В расчетах использовались структурные данные из работ [11–15].

Если принять для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ значения $Q = 0.17$ б [17] и $\gamma = -12.2$ [18], то модель А, соответствующая стандартным валентным состояниям атомов в решетке $\text{Tl}(2223)$ (Tl^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , O^{2-}), дает значения $eQ(1 - \gamma)V_{z1} = 78$ МГц для узлов $\text{Cu}(1)$ и $eQ(1 - \gamma)V_{z2} = 68$ МГц для узлов $\text{Cu}(2)$.

Эти значения существенно (в 4–4.5 раза) отличаются от экспериментальных величин $C(\text{Zn})$ в узлах $\text{Cu}(1)$ ($C(\text{Zn1})$) и $\text{Cu}(2)$ ($C(\text{Zn2})$), см. таблицу. Аналогичная ситуация наблюдается и для других соединений. Причинами такого расхождения могут быть либо ошибочные значения γ и Q , либо неверный выбор модели распределения зарядов, либо существенная зависимость кристаллической структуры образцов от их предистории. По-видимому, последнюю причину можно исключить, поскольку, несмотря на многочисленность структурных исследований соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO , все экспериментальные данные для конкретных соединений удовлетворительно согласуются между собой [19]. Имеющиеся незначительные расхождения структурных параметров не могут объяснить наблюдаемые различия значений $C(\text{Zn})$. Чтобы исключить из рассмотрения недостаточно надежные величины γ и Q (а точнее, их произведение), для соединений $\text{Tl}(2223)$ и $\text{Bi}(2223)$ можно отвлечься от рассмотрения абсолютных значений констант квадрупольного взаимодействия и сравнивать экспериментальные отношения $S = C(\text{Zn1})/C(\text{Zn2})$ с расчетными $s = V_{z11}/V_{z22}$. В частности, для $\text{Tl}(2223)$ получено $S = 1.36(4)$ и $s = 1.15$. Существенное различие между s и S указывает, по крайней мере, на неверный выбор модели зарядового распределения, т. е. на отклонение зарядов ионов в узлах решетки от их стандартных значений.

Чтобы упростить задачу, мы воспользовались корреляцией между константами квадрупольного взаимодействия $C(\text{Cu})$, полученными методом ЯКР ^{63}Cu , и $C(\text{Zn})$, полученными методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn), для одних тех же узлов меди. Как было показано в [3], для ряда металлоксидов двухвалентной меди экспериментальные данные для $C(\text{Cu})$ и $C(\text{Zn})$ укладываются на прямую

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

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

Линейная зависимость (3) является следствием одинаковой валентной составляющей градиента электрического поля для Cu^{2+} в исследованных металлоксидах меди, а уменьшение $C(\text{Cu})$ при увеличении $C(\text{Zn})$ свидетельствует о противоположных

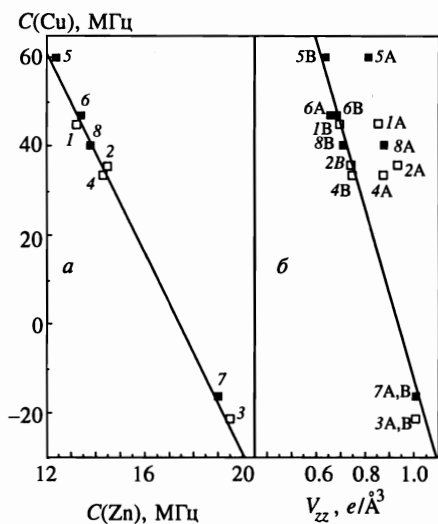


Рис. 2. а) Диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). б) Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). Светлыми квадратами представлены данные для TlBaCaCuO : 1 — Cu в $\text{Tl}(2201)$ [20]; 2 — Cu в $\text{Tl}(2212)$ [21]; 3 — Cu(1) в $\text{Tl}(2223)$ [4]; 4 — Cu(2) в $\text{Tl}(2223)$ [4]. Черными квадратами представлены данные для BiSrCaCuO : 5 — Cu в $\text{Bi}(2201)$ [22]; 6 — Cu в $\text{Bi}(2212)$ [5, 7, 23]; 7 — Cu(1) в $\text{Bi}(2223)$ [6]; 8 — Cu(2) в $\text{Bi}(2223)$ [6]. Индексы А и В обозначают модели расчета V_{zz} (расчет и сами модели описаны в тексте). Ссылки относятся к данным $C(\text{Cu})$ для соединений TlBaCaCuO и BiSrCaCuO . Значения $C(\text{Zn})$ для этих соединений взяты из таблицы

знаках валентного и кристаллического вкладов в $C(\text{Cu})$ и о выполнении соотношения $|(1 - R_0)W_{zz}| > |(1 - \gamma)V_{zz}|$ для зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$. Было обнаружено, что вне прямой (3) находятся точки для одновалентной меди (Cu_2O , состояние Cu(1) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$), и это объясняется отсутствием для зонда Cu^+ валентного вклада в градиент электрического поля на ядре. Таким образом, диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ позволяет проводить отбор позиций меди, в которых она не двухвалентна: отклонение значений $C(\text{Cu})$ и $C(\text{Zn})$ для конкретного соединения от прямой (3) указывает на отличие валентности меди в этом соединении от +2.

Как было показано в [3], информацию о зарядах атомов решетки можно получить из диаграммы $C(\text{Cu})-V_{zz}$, где V_{zz} — величина главной компоненты тензора кристаллического градиента электрического поля в узлах меди, рассчитанная в рамках модели точечных зарядов для конкретного соединения меди, а $C(\text{Cu})$ — константа квадрупольного взаимодействия, определенная для этого соединения методом ЯКР ^{63}Cu . Для металлоксидов двухвалентной меди эта зависимость имеет вид (рис. 2б) [3]

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

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

Так же как и на рис. 2а, вне прямой (4) на рис. 2б, находятся точки для соединений одновалентной меди. Если же медь двухвалентна, т.е. соответствующая ей точка находится на прямой (3) на диаграмме $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$, то отклонение от прямой (4) на диаграмме $C(\text{Cu})-V_{zz}$ указывает на неверный выбор распределения заряда ионов при расчете V_{zz} . Такой анализ позволяет проводить отбор возможных вариантов распределения зарядов в решетках.

Данные ЯКР ^{63}Cu для соединений $\text{Tl}(2201)$ [20], $\text{Tl}(2212)$ [21], $\text{Tl}(2223)$ [4], $\text{Bi}(2201)$ [22], $\text{Bi}(2212)$ [5, 7, 23] и $\text{Bi}(2223)$ [6] вместе с нашими данными, полученными методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn), приведены на диаграмме $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ (рис. 2а). Видно, что все точки удовлетворительно соответствуют соотношению (3), т.е. медь в соединениях TlBaCaCuO и BiSrCaCuO двухвалентна.

Однако, как видно на рис. 2б, отсутствует согласие данных из работ [4–7, 20–23] с линейной зависимостью (4) на диаграмме $C(\text{Cu})-V_{zz}$, если расчет V_{zz} проводить для модели А, что снова подтверждает несовершенство этой модели. Для согласования данных с зависимостью (4) для соединений $\text{Pb}(2201)$, $\text{Bi}(2201)$ и $\text{Pb}(2212)$ необходимо принять пониженные заряды ионов кислорода, находящихся в плоскости $\text{Cu}-\text{O}$, т. е. разместить дырки в соответствующих подрешетках. Для соединения $\text{Bi}(2212)$ дырки необходимо поместить в подрешетке $\text{O}(3)$. Наконец, для соединений $\text{Pb}(2223)$ и $\text{Bi}(2223)$ дырки должны размещаться на ионах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами $\text{Cu}(2)$. Соответствующие концентрации дырок составляют 0.20(2), 0.10(1), 0.10(1), 0.15(2), 0.12(1) и 0.20(2) на узел кислорода. Указанное здесь распределение дырок не является, строго говоря, единственно возможным. Однако значительные отклонения точек на диаграмме $C(\text{Cu})-V_{zz}$ от прямой (4) требуют, чтобы поправки к стандартным зарядам модели А были сделаны для ионов, находящихся в ближайшем окружении узлов меди. Вклады в градиент электрического поля от остальных подрешеток на порядок и более уступают вкладам названных кислородных подрешеток, и потребовались бы на порядок большие отклонения зарядов от стандартных, чтобы расчетные значения V_{zz} соответствовали уравнению (4). Такие отклонения вряд ли имеют физический смысл. Таким образом, описанное выше распределение дырок в кислородных подрешетках, по-видимому, является необходимым в рамках принятой модели.

Дырки в кислородных подрешетках требуют внесения в модель акцепторных центров в концентрациях, соответствующих условию нейтральности. Их заряды по обсуждавшейся выше причине мало влияют на значение V_{zz} в узлах меди. Для соединений PbBaCaCuO дырки могут появиться за счет перехода части атомов таллия в одновалентное состояние. В пользу такого предположения свидетельствуют, в частности, данные ЯМР ^{205}Tl для соединений $\text{Pb}(2212)$ и $\text{Pb}(2223)$ [24]. Из рис. 2б видно, что наблюдается удовлетворительное согласие с линейной зависимостью (4) для моделей В, учитывающих появление дырок на атомах кислорода, а также переход в одновалентное состояние 10(1)% атомов таллия в соединениях (2201), (2223) и 12(1)% в соединении $\text{Pb}(2212)$.

Для соединений BiSrCaCuO не существует прямых экспериментальных данных о природе акцепторов. Происхождение дырок в их кислородных подрешетках можно объяснить, например, дефектностью материала. Рисунок 2б показывает согласие с зависимостью (4) моделей В, согласно которым заряд дырок в узлах кислорода компенсируется (для определенности) понижением заряда подрешетки висмута. Для $\text{Bi}(2223)$ такое понижение заряда имеет место и вызвано замещением Bi на Pb .

Для соединений $\text{Pb}(2223)$ и $\text{Bi}(2223)$ имеются другие экспериментальные данные ЯКР ^{63}Cu (соответственно в работах [5] и [5, 7–9]), заметно отличающиеся от данных из [4] и [6]. Как видно из рис. 3а, данные из [5, 7–9] оставляют точки для узлов $\text{Cu}(2)$ на прямой (3), подтверждая двухвалентность $\text{Cu}(2)$ в обоих случаях, но приводят к существенному отклонению точек $\text{Cu}(1)$ от прямой (3). Такое отклонение объясняется пониженным валентным вкладом в $C(\text{Cu})$, что связано с частичным заполнением дырки в $3d$ -оболочке $\text{Cu}(1)$. Если исходить из работы [3], то имеющееся отклонение от прямой (3) соответствует заряду атомов $\text{Cu}(1)+1.8e$ в $\text{Pb}(2223)$ и от $+1.85e$ до $+1.7e$ в $\text{Bi}(2223)$. Это может означать, что авторы работ [5, 7–9] использовали образцы (2223) с частично восстановленной медью в положениях $\text{Cu}(1)$, причем степень восстановления зависела от неконтролируемых условий приготовления материала.

Из рис. 3б видно, что использование моделей А и данных из [5, 7–9] приводит к отклонению от прямой (4) точек как $\text{Cu}(1)$, так и $\text{Cu}(2)$ для обоих соединений. От-

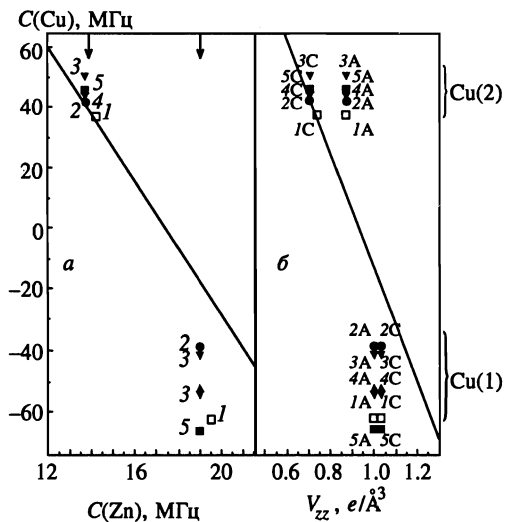


Рис. 3. а) Диаграмма $C(\text{Cu})-C(\text{Zn})$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). б) Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). Светлыми квадратами 1 представлены данные для Cu(1) и Cu(2) в соединении Tl(2223) [5]; черными символами представлены данные для Cu(1) и Cu(2) в соединении Bi(2223): 2 — [8]; 3 — [7]; 4 — [9]; 5 — [5]. Буквы А и С обозначают модели расчета V_{zz} (расчет и сами модели описаны в тексте). Ссылки относятся к значениям $C(\text{Cu})$ для соединений Tl(2223) и Bi(2223). Величины $C(\text{Zn})$ для этих соединений взяты из таблицы

клонение точек Cu(1) объясняется обсуждавшимся выше отличием валентности меди в этих узлах от +2. Отклонение точек Cu(2) следует связывать с появлением дырок на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2). При объяснении их происхождения следует учитывать дополнительный источник дырок за счет понижения заряда Cu(1). В частности, если принять, что заряд Cu(1) в Tl(2223) равен +1.8e, то точка Cu(2) попадает на прямую (4) при 0.11 дырки в подрешетке O(2) и 6% одновалентного таллия. Аналогично, если принять, что заряд Cu(1) в Bi(2223) равен +1.75e, то появление 0.16 дырки на каждый узел O(2) и O(3), что необходимо для того чтобы точка Cu(2) попадала на прямую (4), с учетом двухвалентности свинца не требует дополнительных акцепторных центров. Эти модели отмечены буквой С на рис. 3б.

Построенные модели распределения зарядов в решетках (2223) описывают данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn) в сочетании с различными данными ЯКР ^{63}Cu . Уточненные модели распределения зарядов не только приводят в соответствие измеренные константы квадрупольного взаимодействия ^{63}Cu и рассчитанные кристаллические градиенты электрического поля, но и достигают согласия между величинами S и s (для соединения Tl(2223) $s = 1.34$ для модели В и $s = 1.38$ для модели С; для соединения Bi(2223) $s = 1.41$ для модели В и $s = 1.43$ для модели С). Модели В и С предполагают наличие дырок на кислородных узлах в плоскости Cu(2)-O, но отличаются степенью заполнения дырки в 3d-оболочке меди в узлах Cu(1). Выбор между альтернативными моделями может быть проведен только после устранения противоречий в экспериментальных данных ЯКР ^{63}Cu . При этом нельзя исключить, что разница в значениях $C(\text{Cu})$ для узлов Cu(1) может быть связана с разницей в технологии приготовления образцов (2223), т.е. заряды атомов Tl, Bi, Cu(1), O(2) и O(3) в решетках (2223) могут быть управляемыми.

3.2. Зонд $^{61}\text{Ni}^{2+}$

Для получения дополнительной информации о зарядовом распределении в решетках металлоксидов меди и проверки надежности данных эмиссионной мессбауэровской

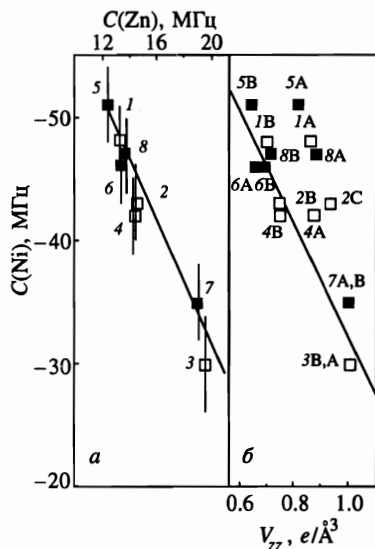


Рис. 4. а) Диаграмма $C(\text{Ni})-C(\text{Zn})$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). б) Диаграмма $C(\text{Ni})-V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая). Светлыми квадратами представлены данные для TiBaCaCuO : 1 — Cu в $\text{Ti}(2201)$; 2 — Cu в $\text{Ti}(2212)$; 3 — Cu(1) в $\text{Ti}(2223)$; 4 — Cu(2) в $\text{Ti}(2223)$. Черными квадратами представлены данные для BiSrCaCuO : 5 — Cu в $\text{Bi}(2201)$; 6 — Cu в $\text{Bi}(2212)$; 7 — Cu(1) в $\text{Bi}(2223)$; 8 — Cu(2) в $\text{Bi}(2223)$. Буквы А и В обозначают модели расчета V_{zz} (расчет и сами модели описаны в тексте)

спектроскопии на ^{67}Cu (^{67}Zn) можно привлечь данные, полученные этим методом на ^{61}Cu (^{61}Ni): На рис. 4а приведена диаграмма $C(\text{Ni})-C(\text{Zn})$, построенная по результатам измерений с помощью эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) констант квадрупольного взаимодействия $C(\text{Ni})$ и $C(\text{Zn})$ для зондов соответственно $^{61}\text{Ni}^{2+}$ и $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди одних и тех же металлооксидов меди [25]. Для $^{61}\text{Ni}^{2+}$ градиент электрического поля создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами самого зонда. Поскольку диаграмма $C(\text{Ni})-C(\text{Zn})$ на рис. 4а представляет собой прямую, то согласно соотношению (1) это означает постоянство валентного вклада в $C(\text{Ni})$. На рис. 4а нанесены также точки для соединений TiBaCaCuO и BiSrCaCuO и видно, что имеется хорошее согласие с известными данными для других металлооксидов меди.

Как для случая диаграммы $C(\text{Cu})-V_{zz}$, справедливость моделей зарядового распределения можно проверить с помощью диаграммы $C(\text{Ni})-V_{zz}$ (рис. 4б) (здесь V_{zz} — рассчитанные главные компоненты тензора кристаллического градиента электрического поля для позиций меди, в которых измерены $C(\text{Ni})$) [25]. Диаграмма $C(\text{Cu})-V_{zz}$ представляет собой прямую, причем возможная причина отклонения от этой прямой — неправильный расчет тензора градиента электрического поля из-за несовершенства выбора зарядов атомов. На рис. 4б представлены результаты, полученные нами для двух моделей расчета тензора кристаллического градиента электрического поля в решетках TiBaCaCuO и BiSrCaCuO . Результаты не согласуются с линейной зависимостью на диаграмме $C(\text{Ni})-V_{zz}$, если расчет V_{zz} проводится для модели А. Удовлетворительное согласие с линейной зависимостью достигается для моделей В, учитывающих появление дырок на атомах кислорода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn) определены параметры тензора градиента электрического поля в узлах меди решеток соединений TiBaCaCuO и BiSrCaCuO и проведен расчет этих параметров в

приближении точечных зарядов. Проанализированы константы квадрупольного взаимодействия для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn)), $^{61}\text{Ni}^{2+}$ (данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{61}Cu (^{61}Ni)) и $^{63}\text{Cu}^{2+}$ (литературные данные ЯКР ^{63}Cu), а также расчетных величин главной компоненты тензора кристаллического градиента электрического поля в узлах меди этих соединений. Для согласования экспериментальных и рассчитанных параметров тензора градиента электрического поля необходимо предположить наличие дырок в кислородных подрешетках всех соединений TiBaCaCuO и BiSrCaCuO . Эти дырки располагаются преимущественно в узлах кислорода, находящегося в одной плоскости с атомами Cu ($\text{Ti}(2201)$, $\text{Ti}(2212)$ и $\text{Bi}(2201)$), с атомами $\text{Cu}(2)$ ($\text{Ti}(2223)$ и $\text{Bi}(2223)$) или с атомами стронция ($\text{Bi}(2212)$). Наличие дырок в кислородных подрешетках является, по-видимому, характерной чертой ВТСП и родственных им соединений. Источниками этих дырок, по крайней мере для соединений (2223), могут быть собственные атомы (Ti , Bi , $\text{Cu}(1)$), зарядовые состояния которых зависят от технологии приготовления образцов (2223).

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

Литература

1. Ф. С. Насредин, В. Ф. Мастеров, Н. П. Серегин, П. П. Серегин, ЖЭТФ **99**, 1027 (1991).
2. V. F. Masterov, P. P. Seregin, F. S. Nasredinov, and N. P. Seregin, Phys. Stat. Sol.(b) **196**, 11 (1996).
3. P. P. Seregin, V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, and N. P. Seregin, Phys. Stat. Sol.(b) **201**, 269 (1997).
4. Ю. И. Жданов, А. М. Богданович, К. Н. Михалев и др., СФХТ **6**, 750 (1993).
5. T. Oashi, K. Kumagai, H. Nakajima et al., Physica C **161**, 367 (1989).
6. B. W. Statt and L. M. Song, Physica C **183**, 372 (1991).
7. H. Lutgemeir, Hyperfine Interact. **61**, 1051 (1990).
8. K. Fujiwara, Y. Kitaoka, K. Asayama et al., J. Phys. Soc. Jap. **58**, 380 (1989).
9. H. Reiseumier, G. Stadermann, H. Kamphausen et al., J. Less-Common. Met. **164/165**, 1106 (1990).
10. В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насредин, Ч. С. Саидов, П. П. Серегин, ФТТ **34**, 2294 (1992).
11. A. W. Hewat, E. A. Hewat, Y. Beyhstet et al., Physica C **152**, 438 (1988).
12. C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese et al., Phys. Rev. B **38**, 225 (1988).
13. H. Borelet, Physica C **156**, 189 (1988).
14. J. K. Liang, Y. L. Zhang, J. Q. Huang et al., Physica C **156**, 616 (1988).
15. W. Carrilo-Cabrera and M. T. Welker, Physica C **161**, 373 (1989).
16. В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насредин, П. П. Серегин, ФТТ **33**, 1265 (1995).
17. A. Forster, W. Potzel, and G. M. Kalvius, Z. Phys. B **37**, 209 (1980).
18. R. Sternheimer, Phys. Rev. **146**, 140 (1966).
19. K. Yvon and M. Francois, Z. Phys. B **76**, 413 (1989).
20. N. E. Alekseevskii, E. G. Nikolaev, A. V. Mitin et al., Physica C **192**, 147 (1992).
21. Yu. I. Zhdanov, B. A. Aleksashin, K. N. Mikhailov et al., Physica C **185/189**, 1187 (1991).
22. Y. Kohori, K.-I. Ueda, and T. Kohara, Physica C **185/189**, 1187 (1991).
23. A. K. Rajarajan, V. R. Palkar, N. C. Mishra et al., Sol. St. Commun. **71**, 835 (1989).
24. Ю. И. Жданов, К. Н. Михалев, Б. А. Алексаши и др., СФХТ **3**, 194 (1990).
25. F. S. Nasredinov, P. P. Seregin, V. F. Masterov, and N. P. Seregin, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 2339 (1995).